Kalorimetrische Studien zur Gasadsorption an Eisenfilmen
- Aufbau einer neuen UHV-Apparatur, Adsorption und Co-Adsorption von CO_2, O_2, CO und C_2H_2

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Theresia Bauer
aus Amberg

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41538126_0011

Kalorimetrische Studien zur Gasadsorption an Eisenfilmen

- Aufbau einer neuen UHV-Apparatur, Adsorption und Co-Adsorption von CO_2, O_2, CO und C_2H_2

Den Naturwissenschaftlichen Fakultäten
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von

Theresia Bauer

aus Amberg

Als Dissertation genehmigt von den Naturwissenschaftlichen Fakultäten der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 15.9.1986

Vorsitzender der Prüfungskommission: Prof. Dr. K. Brodersen

Erstberichterstatter: Prof. Dr. G. Wedler

Zweitberichterstatter: Prof. Dr. P. Wißmann

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Januar 1984 bis April 1986 im Institut für Physikalische und Theoretische Chemie an der Universität Erlangen-Nürnberg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. G. Wedler danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, das große Interesse während der Durchführung sowie die intensive Diskussion der Ergebnisse und die stets freundliche Betreuung.
Allen wissenschaftlichen Mitarbeitern des Instituts danke ich für die vielen Ratschläge und Diskussionen.
Den Mitarbeitern der Institutswerkstätten danke ich für die Hilfestellung bei technischen Problemen.

Inhalt

		Seite
1	Einleitung und Problemstellung	5
2	Experimentelles	7
2.1	Apparativer Aufbau	7
2.1.1	Kalorimeter	7
2.1.2	UHV-Apparatur aus Glas	10
2.1.3	UHV-Apparatur als Glas/Metall-Kombination	13
2.1.3.1	Konzept für die neue UHV-Apparatur	13
2.1.3.2	Aufbau der Apparatur	15
2.1.3.3	Inbetriebnahme der Apparatur	24
2.1.3.4	Daten zur neuen UHV-Apparatur	31
2.1.4	Abfüllen der Gasampullen	31
2.2	Meßeinrichtungen	32
2.2.1	Adsorptionswärmemessung	32
2.2.2	Widerstandsmessung	33
2.2.3	Gesamtdruck- und Partialdruckanalyse	33
2.3	Versuchsvorbereitung und Durchführung	35
2.3.1	Allgemeine Vorbereitung	35
2.3.2	Herstellung des Eisenfilms	36
2.3.3	Einkühlen der Kalorimeterzelle	36
3	Auswertmethoden	38
3.1	Auswertung der Gesamtdruck- und Partialdruck-messungen	38
3.2	Auswertung der Widerstandsänderung	40
3.2.1	Änderung des Widerstands als Funktion der Belegung	40
3.2.2	Änderung des Widerstands als Funktion der Zeit	41
3.2.2.1	Schnelle Widerstandsänderung	41

3.2.2.2	Langsame Widerstandsänderung	46
3.3	Eichung des Kalorimeters	46
3.4	Auswertung der Kalorimeterkurven	50
3.4.1	Lösung durch Integration der Wärmebilanzgleichung	51
3.4.2	Lösung der Wärmebilanzgleichung unter der Annahme einer Kinetik erster Ordnung	52
3.4.3	Lösung der Wärmebilanzgleichung für zwei aufeinanderfolgende Prozesse, die beide einer Kinetik erster Ordnung gehorchen	54
3.4.3.1	Berechnung der Anzahl der Teilchen in unterschiedlichen energetischen Zuständen	56
3.4.3.2	Der Temperaturverlauf	59
3.4.3.3	Spezialfälle	59
3.4.3.4	Bestimmung der Parameter	60
4	Berechnung von Adsorptionsenergien nach verschiedenen Modellen.	61
5	Meßergebnisse	65
5.1	Sorption von Sauerstoff auf Eisenfilmen bei 273 K	66
5.1.1	Anzahl der sorbierten Moleküle Sauerstoff	67
5.1.2	Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Belegung	68
5.1.3	Gleichgewichtsdruck in Abhängigkeit von der Belegung	68
5.1.4	Änderung des Widerstands mit zunehmender Belegung	72
5.1.5	Differentielle Adsorptionswärme des Sauerstoffs	74

5.1.6	Zusammenfassung	77
5.2	Adsorption von Acetylen auf Eisenfilmen bei 273 K	78
5.2.1	Anzahl der adsorbierten Moleküle Acetylen	78
5.2.2	Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Belegung	79
5.2.3	Gleichgewichtsdruck von Acetylen und Zerfallsprodukten in Abhängigkeit von der Belegung	79
5.2.4	Änderung des Widerstands mit zunehmender Belegung	80
5.2.5	Die differentielle Adsorptionswärme des Acetylens	82
5.2.6	Zusammenfassung	85
5.3	Adsorption von Kohlendioxid auf Eisenfilmen bei verschiedenen Temperaturen	87
5.3.1	Anzahl der adsorbierten Moleküle Kohlendioxid bei 178 K und 273 K	89
5.3.2	Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Belegung bei 178 K und 273 K	90
5.3.3	Gleichgewichtsdruck in Abhängigkeit von der Belegung bei 178 K und 273 K	91
5.3.4	Änderung des Widerstands mit zunehmender Belegung bei 178 K und 273 K	93
5.3.5	Die differentielle Adsorptionswärme des Kohlendioxids bei 178 K und 273 K	95
5.3.6	Zusammenfassung	102
5.4	Adsorption von Kohlenmonoxid auf einem mit Sauerstoff vorbelegten Eisenfilm bei 273 K	103

5.4.1	Anzahl der adsorbierten Moleküle Sauerstoff und Kohlenmonoxid	104
5.4.2	Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Belegung	104
5.4.3	Gleichgewichtsdruck in Abhängigkeit von der Belegung	105
5.4.4	Änderung des Widerstands mit zunehmender Belegung	106
5.4.5	Die differentielle Adsorptionswärme des Sauerstoffs und des Kohlenmonoxids	107
5.4.6	Zusammenfassung	110
5.5	Adsorption von Kohlendioxid auf einem mit Sauerstoff vorbelegten Eisenfilm bei 273 K	111
5.5.1	Anzahl der adsorbierten Moleküle Sauerstoff und Kohlendioxid	111
5.5.2	Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Belegung	112
5.5.3	Gleichgewichtsdruck in Abhängigkeit von der Belegung	112
5.5.4	Änderung des Widerstands mit zunehmender Belegung	112
5.5.5	Die differentielle Adsorptionswärme des Sauerstoffs und Kohlendioxids	114
5.5.6	Zusammenfassung	116
5.6	Adsorption von Sauerstoff auf einem mit Kohlendioxid vorbelegtem Eisenfilm bei 273 K	116
6	Zusammenfassung	121
7	Literaturverzeichnis	126

1 Einleitung und Problemstellung

Kalorimetrische Messungen unter Vakuumbedingungen zur Bestimmung der Adsorptionswärme werden seit 1950 durchgeführt. Wegweisende Arbeiten hierfür lieferten Cole und Wheeler (1), Bagg und Tompkins (2), Brennan, Hayward und Trapnell (3), Wedler und Mitarbeiter (4,5,6) und Cěrný und Ponec (7).

Die von den genannten Autoren beschriebenen Methoden können nur an Metallfilmen, nicht jedoch an Einkristallen durchgeführt werden. Da es in den meisten Fällen nicht gelingt, Metallfilme einkristallin aufwachsen zu lassen, sondern höchstens solche mit einer Vorzugsorientierung erhältlich sind, kann die ermittelte Adsorptionswärme nicht einzelnen Kristallflächen zugeordnet werden. Außerdem kann die Adsorptionswärme bei polykristallinen Filmen im allgemeinen nicht auf die Bildung bestimmter Adsorbatstrukturen zurückgeführt werden.

Deshalb bevorzugt man in vielen Fällen andere Meßmethoden zur Bestimmung der Adsorptionswärme. Meistens wird sie über die Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes von der Temperatur bei konstanter Belegung als isostere Adsorptionswärme ermittelt. Dieses Meßverfahren kann sowohl bei Einkristallen als auch bei Filmen angewandt werden.

Trotzdem sollte man die Adsorptionskalorimetrie wegen der entscheidenden Vorteile, die sie bietet, nach Möglichkeit einsetzen:

- Die gemessene differentielle Adsorptionswärme kann genauen Oberflächenbelegungen zugeordnet werden.

- Es kann unterschieden werden, ob die Adsorption in einem oder mehreren Schritten erfolgt.
- Die Adsorptionswärme von Gasgemischen kann bestimmt werden.
- Oberflächenreaktionen können durch ihre Wärmeentwicklung charakterisiert werden.

Die vorliegende Arbeit wurde unter zwei Gesichtspunkten erstellt:

- Verbesserung der apparativen Voraussetzungen für die Durchführung kalorimetrischer Messungen, insbesondere Aufbau einer modernen UHV-Anlage.
- Charakterisierung der Wechselwirkung des Kohlendioxids mit Eisenfilmen durch Bestimmung der Adsorptionswärme bei verschiedenen Temperaturen und quantitative Deutung der gemessenen Effekte unter Zuhilfenahme von Literaturdaten sowie Teilergebnissen aus eigens hierfür durchgeführten kalorimetrischen Adsorptionsmessungen.

2. Experimentelles

2.1. Apparativer Aufbau

2.1.1. Kalorimeter

Das Kernstück der Apparatur, das Kalorimeter, mit dessen Hilfe es möglich ist, die differentielle Adsorptionswärme und die Änderung des Filmwiderstandes bei der Adsorption von Gas auf einem Metallfilm zu messen, sowie die Temperatur bei der Desorption genau zu bestimmen, wurde von Wedler (4) entwickelt und von Strothenk (5) und Pluntke (8) modifiziert. Die Herstellung, der für diese Arbeit verwendeten Kalorimeterzellen, die während der Diplomarbeit neu gebaut und durch einzelne Konstruktionsänderungen optimiert wurden, ist in (9) ausführlich beschrieben.

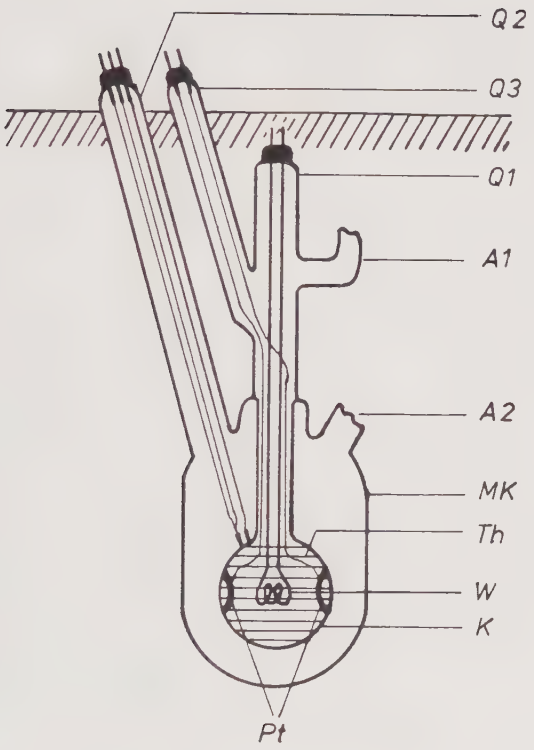
Abb. 1 zeigt den Aufbau der Kalorimeterzelle. Sie besteht aus einer Glaskugel mit einer Wandstärke von 0,1 mm und einem Durchmesser von ca. 50 mm. Auf ihr ist das ca. 2,2 m lange und 0,3 mm breite Widerstandsthermometer Th spiralförmig aufgeschmolzen. Es ist aus zwei 0.01 mm starken, parallel verlaufenden, in Glas eingeschmolzenen Wolframdrähten, die am Anfangspunkt kurzgeschlossen und an ihrem Ende mit 0,2 mm starken Wolframdrähten verstärkt sind, hergestellt. Von einem Wolframdraht führt ein Platindraht, von dem anderen führen zwei Platindrähte zu den Wolframstäben des Quetschfußes Q2, womit die Verbindung zu den Außenanschlüssen gegeben ist. Damit der Zuleitungswiderstand kompensiert werden kann, erfolgt der Anschluß der Wheatstoneschen Brücke über eine Dreipunktschal-

tung (8). Die Kalorimeterkugel K wird zu ihrem Schutz von einem dicken Glasmantel MK umgeben.

Die Kalorimeterkugel K wird über das Ansatzrohr A1, der Kalorimetermantel über das Ansatzrohr A2 evakuiert. Beide Pumpkreise werden nur durch die empfindliche Kalorimeterkugel, die keine großen Druckunterschiede aushält, getrennt.

Aus dem Durchmesser der Kalorimeterkugel wird ihre Oberfläche, die der Filmoberfläche entspricht, bestimmt. Sie beträgt für beide, bei dieser Arbeit verwendeten Kalorimeter 84 cm^2. Ihre Wärmekapazität wurde zu 2,42 J/K bzw 1,92 J/K bei 273 K berechnet. Die Abkühlkonstante ist vom Druck im Kalorimetermantel abhängig. Die Temperaturänderung, ausgedrückt durch die Widerstandsänderung des Wolframthermometers, die mit den verwendeten Kalorimetern noch erfaßt werden kann, liegt im 10^{-6} grd-Bereich. Bei Desorptionsspektren läßt sich über den Wert des Widerstandsthermometers sehr exakt auf die Desorptionstemperatur zurückrechnen.

Zur Messung des Filmwiderstandes und zur Stromzufuhr bei der Impulseichung sind auf der Innenseite der Kalorimeterkugel zwei ringförmige Platinfolien Pt aufgeschmolzen, die einen guten Kontakt zum Metallfilm hin gewährleisten. Diese beiden Folien werden über Platindrähte mit den vakuumdicht eingeschmolzenen Wolframstäben des Quetschfußes Q3 verbunden.



Q = Quetschfuß

MK = Kalorimetermantel

Th = Widerstandsthermometer

Pt = Platinfolien

A = Ansatzrohr

K = Kalorimeterkugel

W = Wendel

Abb. 1 Aufbau der Kalorimeterzelle

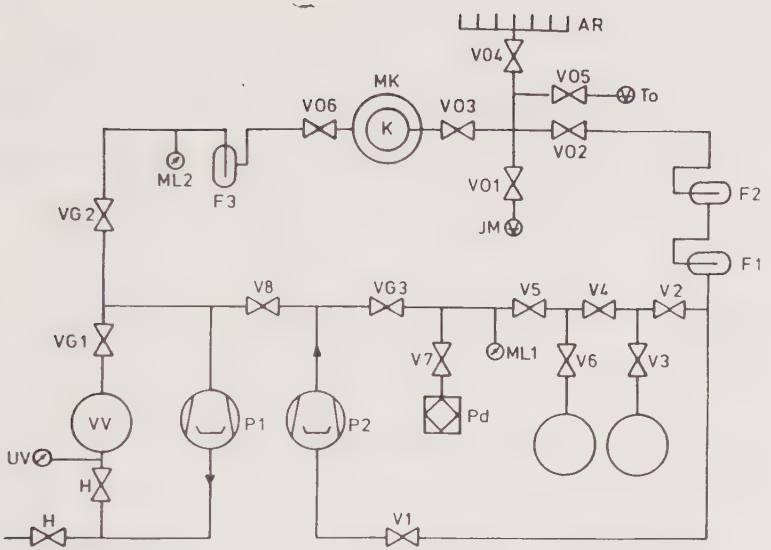
2.1.2 UHV-Apparatur aus Glas

Zwei verschiedene UHV-Pumpstände dienen der Durchführung der im Kap. 5 beschriebenen Messungen. Die Mehrzahl der Versuche finden an der bereits von Strothenk (10) und seither für die meisten kalorimetrischen Messungen benützten in Ganzglasbauweise erstellten UHV-Apparatur statt. Eine kurze Beschreibung soll das Blockdiagramm Abb. 2 erläutern.

Zum Vorvakuumteil zählen der Vorvakuumkolben VV, das Hahnsystem H, das Quecksilberglockenventil VG1 und die Quecksilberdiffusionspumpe P1. Die Kalorimeterkugel K und der sie umgebende Kalorimetermantel MK sind bei geschlossenen Quecksilberglokkenventilen VG1 und VG3 an zwei separate Pumpkreise angeschlossen. Sie können durch das Quecksilberstandventil V8 voneinander getrennt werden. Die Quecksilberdiffusionspumpen P1 und P2 sind in Reihe geschaltet. Die mit flüssigem Stickstoff eingekühlten Kühlfallen F1 und F2 lassen kein Quecksilber in den Reaktions- und Analysenraum (Raum zwischen Kalorimeterkugel und Kugelschliffventil VO2) eintreten.

Das im inneren Pumpkreis erreichbare Vakuum beträgt $3\text{-}5\times10^{-8}$ Pa, das im Mantelpumpkreis ist besser als 10^{-4} Pa.

Wasserstoff, der zum Reduzieren der Eisenwendel benötigt wird, kann bei geschlossenem Quecksilberstandventil V1 über das indirekt geheizte Palladiumröhrchen Pd eindiffundieren.



Pd = Palladiumröhrchen
K = Kalorimeterkugel
MK = Kalorimetermantel
AR = Ampullenrechen
UV = U-Manometer
ML = Mc Leod-Manometer
IM = Ionisationsmanometer
To = Massenspektrometer

H = Schliffhahn
VG = Quecksilberglockenventil
VO = Kugelschliffventil
V = Quecksilberstandventil
VV = Vorvakuumkolben
P = Quecksilberdiffusionspumpe
F = Kühlfalle

Abb. 2 UHV-Apparatur aus Glas im Blockdiagramm

Wasserstoff, der zur Wärmeableitung während des Aufdampfens bzw. der Gasadsorption bei tiefen Temperaturen vorhanden sein muß, strömt von einer Wasserstoffflasche über das Hahnsystem H in den Vorvakuumkolben VV, von dort aus bei geöffneten Quecksilberglockenventilen VG1 und VG2 sowie bei geschlossenem Quecksilberstandventil V8 in den Mantelpumpkreis.

Der Gasdruck im Vorvakuumteil wird mit dem U-Manometer UV, im Hochvakuumbereich mit dem Mc Leod-Manometer ML1 und ML2 überprüft. Der Gesamtdruck wird im inneren Pumpkreis noch zusätzlich mit einem Ionisationsmanometer IM, der Partialdruck mit dem Massenspektrometer To bestimmt.

Gaszugaben erfolgen über am Ampullenrechen AR angeschmolzene Ampullen. Sie werden an separaten UHV-Pumpständen abgefüllt (Kap. 2.2.3). Bei den Gaszugaben werden mit Hilfe eines eingeschmolzenen Eisenkerns die Zertrümmerungsventile der Ampullen geöffnet.

Um die Anzahl der adsorbierten und desorbierten Gasteilchen zu bestimmen, ist es notwendig, die verschiedenen Volumina in der Glasapparatur, die durch Ventile begrenzt sind, zu kennen.

Volumina in der Glasapparatur:

geschlossene Ventile	abgegrenzte Teile mit Zuleitungen	Volumina in cm^3
VO3	Meßzelle	295
VO1	IM	158
VO5	To	327
VO2, VO5	Meß- und Analysenraum, ohne To und Ampullen	2304

Das Volumen der einzelnen Ampullen wird durch Auslitern bestimmt.

2.1.3 UHV-Apparatur als Glas/Metall-Kombination

Der neu gebaute UHV-Pumpstand wurde nicht mehr in der altbewährten Ganzglasbauweise, sondern infolge der Fortentwicklung in der Vakuumtechnik aus einer Kombination von Glas und Metall hergestellt.

2.1.3.1 Konzept für die neue UHV-Apparatur

Die neue UHV-Apparatur dient der Durchführung kalorimetrischer Messungen, zu deren Auswertung die genaue Anzahl der adsorbierten Teilchen bestimmt werden muß. Ihr Kernstück ist die Kalorimeterzelle (Abb. 1).

Um die gewünschten Messungen durchführen zu können, müssen zwei

Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Konstruktion muß so gewählt sein, daß beide Pumpkreise zur selben Zeit und gleichmäßig evakuiert bzw. belüftet werden können, da die dünnwandige Kalorimeterkugel keine allzu großen Druckunterschiede aushält.
2. Um die adsorbierten Gasmengen quantitativ bestimmen zu können, muß die Reaktion in einem abgeschlossenem Reaktions- und Analysenraum stattfinden. Der Druck in diesem Bereich darf weder durch Desorbieren von Restgasen von den Wänden noch durch kontinuierliches Abpumpen mit Vakuumpumpen beeinflußt werden. Nur so kann die Anzahl der adsorbierten Moleküle aus der jeweiligen Differenz aus den über diskontinuierliche Gaszugaben zugegebenen Molekülen und dem Restgasdruck bestimmt werden.

Beim Aufbau der UHV-Apparatur wurden deshalb beide Pumpkreise über ein u-förmiges Rohr, sowie ein daran angebrachtes Eckventil zusammengeschlossen. Bei Bedarf kann nun die Ölrotations-und Öldiffusionspumpe durch Schließen des dafür vorgesehenen Eckventils abgetrennt werden. Das Eckventil, das beide Pumpkreise verbindet, wird geöffnet, und nun kann über die Adsorptionspumpen die vollständige Apparatur evakuiert bzw. über das Belüftungsventil belüftet werden.

Die zweite Bedingung ist nur zu erfüllen, wenn man für den Aufbau des Reaktions- und Analysenraumes Glas und nicht Metall verwendet. Aus der Praxis weiß man, daß die Desorptionsrate des Restgases von Glaswänden im Gegensatz zu der von Metallwänden nach einer genügenden Anzahl von mehrstündigen Ausheizzyklen

so gering ist, daß ein einmal erreichtes Endvakuum von $1\text{-}2\text{x}10^{-8}$Pa in einem abgeschlossenem Bereich bei abgetrennten UHV-Pumpen über mehrere Stunden gehalten werden kann. Weitere Vorteile bei der Verwendung von Glas sind die wesentlich geringere Adsorption vieler Gase an den Glaswänden im Gegensatz zu den Metallwänden, sowie das nahezu inerte Verhalten von Glas gegenüber Gasen. Im Massenspektrum nachgewiesene Zerfalls- und Reaktionsprodukte müssen deshalb auf dem zu untersuchenden Metallfilm entstanden sein.

Die Fortschritte in der Entwicklung der Vakuumtechnik haben dazu geführt, daß heutzutage wegen des größeren Pumpvermögens, des geringeren Wartungsaufwandes und der mit ihrem Einsatz verbundenen Zeitersparnis überwiegend Metallultrahochvakuumpumpen (Ionengetterpumpe, Öldiffusionspumpe usw.) statt Quecksilberdiffusionspumpen eingesetzt werden.

Da nur der Reaktions- und Analysenraum der Apparatur aus Glas sein muß, war es möglich, die Vorteile der neuen Vakuumtechnik zu nützen und deshalb die restliche Apparatur aus Edelstahl zu bauen.

2.1.3.2 Aufbau der Apparatur

Allgemeines

Die UHV-Apparatur gliedert sich in einen Duranglasteil und einen Edelstahlmetallteil. Ersterer dient als Reaktions- und Analysenraum, letzterer enthält die für die Erzeugung und Überprüfung des UHV notwendigen Vakuumpumpen und -meßgeräte, sowie

die Verbindung zwischen den beiden Pumpkreisen und die Zuleitung für den Wasserstoff.

Die Apparatur ist auf einem 85 cm hohen, 90 cm langen und 100 cm breiten Metalltisch aufgebaut. Bisherige Erfahrungen mit ähnlichen Apparaturen haben gezeigt, daß es von Vorteil ist, den Glasteil bei maximal 300°C, den Metallteil bei höchstens 200°C auszuheizen. Deshalb teilt oberhalb der Tischplatte eine mit Asbestpappe isolierte und mit Öffnungen für die Glas/Metall-Übergänge enthaltende, dünne, 63 cm hohe Metallwand den Raum in zwei Heizzonen. Die Metallwand dient gleichzeitig als Halterung für den mit beschichteter Asbestpappe isolierten, zweiteiligen Heizkasten, wobei der eine den Glasteil, der andere den Metallteil umschließt.

Auf der Metallseite sind unter und neben dem Tisch die nicht ausheizbaren Bestandteile (Ölrotationspumpe, Öldiffusionspumpe, Adsorptionspumpen, Druckmeßgeräte, Wasserstoffflasche mit Zuleitung) angebracht. Im Glasteil befinden sich Kalorimeterzelle, Ionisationsmanometer- und Topatron-Meßröhre außerhalb der Ausheizzone. Sie werden deshalb durch separate Öfen ausgeheizt.

Der Glasteil

Der Glasteil (Abb. 3) enthält die Kalorimeterzelle, die der Ausgangspunkt für beide Pumpkreise ist. Der erstere geht vom Inneren der Kalorimeterkugel aus und wird folgend innerer Pumpkreis genannt. Der zweite, der äußere, hat im Kalorimetermantel seinen Anfang.

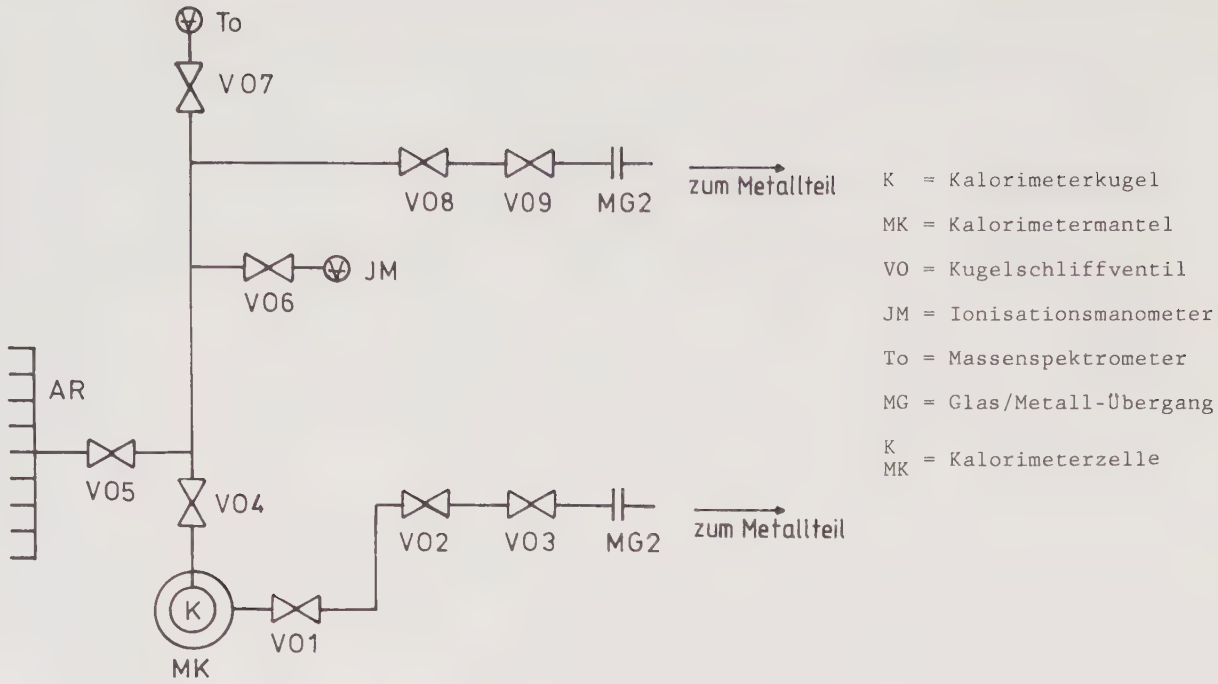


Abb. 3 Blockdiagramm des Glasteils der neuen UHV-Apparatur

Die Kalorimeterzelle befindet sich wegen des Platzbedarfes für die Temperaturbäder außerhalb des Ausheizkastens. Die Kalorimeterkugel K kann durch das Kugelschliffventil V04 von der restlichen Apparatur abgetrennt werden. Die beiden Kugelschliffventile V08, V09, die unmittelbar vor dem Glas/Metall-Übergang MG2 lokalisiert sind, sollen bei den Messungen jeglichen Kontakt des Reaktionsgases mit den Metallwänden vermeiden. Außerdem befinden sich noch die Meßröhre des Ionisationsmanometers IM und des Massenspektrometers To sowie der Ampullenrechen AR im Glasteil. Sie sind durch Schließen des jeweils dafür vorgesehenen Kugelschliffventils (V06, V07, V05) von der restlichen Apparatur einzeln abtrennbar. Die Meßröhren ragen mit Hilfe eines Verlängerungsrohres aus dem Ausheizkasten heraus. Sie sind aus temperaturempfindlichem Spezialglas gefertigt und dürfen nicht über 180°C ausgeheizt werden. Für die am Gaszugaberechen befestigten Gasampullen ist in der Metallplatte des Tischgestells eine längliche Aussparung angebracht, damit temperaturempfindliche Gase während des Ausheizens nicht zersetzt werden.

Der äußere Pumpkreis enthält neben der Kalorimeterzelle nur noch drei Kugelschliffventile (V01, V02, V03). Sie erfüllen ihre Funktion bei Tieftemperaturmessungen.

Der Metallteil

Das Blockdiagramm Abb. 4 zeigt den Aufbau des Metallteils. Wie bereits erwähnt, werden bei den Messungen mit der Kalorimeterzelle zwei getrennte Pumpkreise benötigt, einer für das Zellinnere und die damit verbundenen Glas- und Metallteile und ein

zweiter für den Kalorimetermantel mit Zuleitungen.

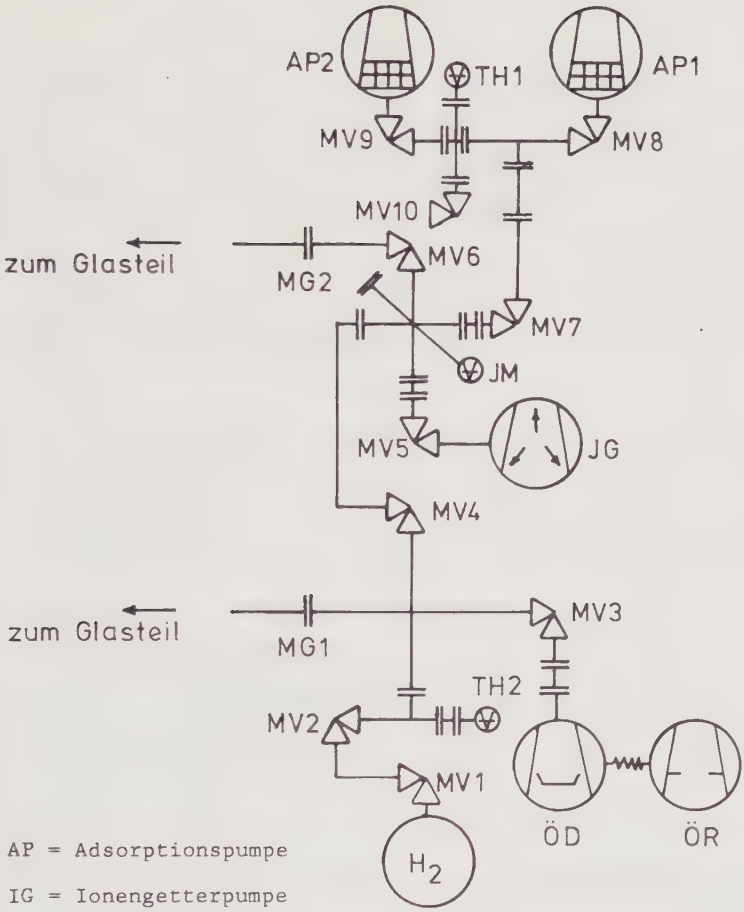
Während im Zellinneren ein Enddruck von $1\text{-}2\times10^{-8}$ Pa erreicht werden muß,genügt im Mantelpumpkreis ein Enddruck von 5×10^{-6} Pa.

Entsprechend den notwendigen Enddrucken, sowie den zu pumpenden Gasen, im ersteren Fall häufig Sauerstoff, im zweiten überwiegend Wasserstoff, wurden die Vakuumpumpen ausgewählt.

Als Vorpumpen für den inneren Pumpkreis werden die zwei über ein T-Stück verbundenen Adsorptionspumpen AP1 und AP2 benützt. Sie sind an der Rückfront des Metalltisches außerhalb der Ausheizzonen angebracht. Zwischen dem T-Stück und dem Eckventil MV9 der Adsorptionspumpe AP2 befindet sich ein CF-Doppelflansch mit zwei abstehenden KF-Flanschen. Diese schaffen die Anschlußmöglichkeiten für das Belüftungsventil MV10 und den Piranimeßkopf TH1, der für die Prüfung des Vorvakuumdruckes notwendig ist. Ein Übergangstück,welches, um die Adsorptionspumpen zu stützen, auf einer Metallhalterung gelagert ist, führt von dem noch freien Flansch des T-Stückes in den ausheizbaren Teil zum Eckventil MV7. Dieses trennt den Vorvakuumteil vom UHV-Bereich ab. Das Eckventil MV7 ist an einem Doppelkreuzstück, an dem sich außerdem noch ein Ionisationsmanometer IM, das Eckventil MV6, das zum Glas/Metall-Übergang MG2 führt, ein Blindflansch, um eine zusätzliche Anschlußmöglichkeit zu schaffen, sowie das zur Ionengetterpumpe IG führende Eckventil MV5 befinden, angebracht. Die Verbindung der beiden Pumpkreise wird über ein u-förmig geschweißtes Rohr zwischen dem noch freien Flansch des eben beschriebenen Doppelkreuzstückes und dem Eckventil MV4, das sich am Viererkreuzstück des äußeren Pumpkreises be-

findet, geschaffen.

Im äußeren Pumpkreis dient die Ölrotationspumpe ÖR, die über einen Wellenschlauch mit der Öldiffusionspumpe ÖD verbunden ist, als Vorpumpe. Ein Übergangsstück, das an dem an der Öldiffusionspumpe befindlichen wassergekühlten Baffle angebracht ist, führt durch eine Öffnung in der Tischplatte auf die Oberseite der Deckplatte. Das sich anschließende Eckventil MV3 schafft über das bereits erwähnte Viererkreuzstück und den Glas/Metall-Übergang MG1 die Verbindung des Kalorimetermantels mit den beschriebenen Vakuumpumpen. An dem Viererkreuzstück befindet sich ein T-Stück mit dem Eckventil MV2. Die räumliche Anordnung wurde hierbei so gewählt, daß die am Eckventil MV2 angebrachte Wasserstoffzuleitung, die aus einem dünnen u-förmig gebogenen Rohr besteht, möglichst wenig in den ausheizbaren Teil der Apparatur hineinragt. Um die Wasserstoffzuleitung an das Eckventil MV2 anschließen zu können, wurde sie an einem CF-Flansch angeschweißt. Sie endet schließlich mit Kegel und Mutter (passend für den Schraubverschluß des Eckventil MV1 an der Wasserstoffflasche). Die Wasserstoffflasche H2 ist am Metallgestell des Tisches mit einer Halterung befestigt. Die Funktionsfähigkeit des Thermovac-Meßkopfes TH2 ist bei Ausheiztemperaturen von mehr als 100° C nicht mehr gewährleistet. Deshalb ist ein Übergangsstück zwischen die noch freie Stelle des T-Stückes und des Thermovac-Meßkopfes eingefügt, um einen genügend großen Abstand zur Ausheizzone zu schaffen.



AP = Adsorptionspumpe

IG = Ionengetterpumpe

ÖR = Ölrotationspumpe

ÖD = Öldiffusionspumpe

MV = Eckventil

MG = Glas/Metall-Übergang

IM = Ionisationsmanometer

TH = Vorvakuummeßgerät

H = Wasserstoffflasche

Abb. 4 Blockdiagramm des Metallteils der neuen UHV-Apparatur

Die elektrische Anlage

Der UHV-Pumpstand mit den für seine Funktion, Überprüfung und Sicherung notwendigen Geräten wird über eine speziell hierfür angefertigte Schalttafel gesteuert. Die Stromversorgung erfolgt über eine 25 A-Drehstromdose. Auf dem Schaltbrett befinden sich für Geräte, die nur bei laufender Anlage in Betrieb sein dürfen, 12 Steckdosen. Gleichfalls sind Sicherungen, die bei Wassereinbruch, Wasserausfall und Lufteinbruch reagieren, eingebaut.

Spricht eine der Sicherungen an, wird der Stromkreislauf der Anlage sofort unterbrochen. Somit werden alle an ihr angeschlossenen Geräte und Heizungen gleichzeitig abgeschaltet.

Die Ionengetterpumpe wird von einer separaten Steckdose mit Strom versorgt, damit sie auch bei abgeschalteter Apparatur, jedoch mit geschlossenem Ventil, weiterpumpen kann. Die Ölrotationspumpe, die der Öldiffusionpumpe als Vorvakuumpumpe dient, braucht ebenfalls eine von der Anlage unabhängige Stromversorgung, um zu verhindern, daß bei plötzlichem Ausfall der Anlage Öldämpfe der noch heißen Öldiffusionspumpe in den Vakuumbereich des UHV-Pumpstandes steigen.

Zum Betrieb der Öldiffusionspumpe ist eine Wasserkühlung nötig. Die Kühlwasserzufuhr wird über ein Magnetventil gesteuert. Wenn die Wasserwaage mit eingebauter Sicherung rücklaufendes Wasser anzeigt, kann die Anlage in Betrieb gehen. Ein Überbrükkungsschalter dient dazu, die Anlage auch bei nicht benötigtem Kühlwasser einzuschalten.

Um Schäden durch auslaufendes Kühlwasser zu vermeiden, wurde eine Wasserwächterschaltung (11) eingebaut. Sollte Kühlwasser auslaufen, so wird dies von auf dem Fußboden befestigten Wasserfühlern registriert. Dadurch wird ein Relais geschaltet, das den Spulenstrom des Schützes unterbricht und damit die Anlage außer Betrieb setzt. Dadurch wird auch die Kühlwasserzufuhr unterbrochen.

Bei starkem Druckanstieg schaltet sich die Ionengetterpumpe über eine eingebaute Sicherung im Netzgerät automatisch ab. Damit wird ein in das Netzgerät nachträglich eingebauter Relaisschalter, der mit dem Schützspulenkreislauf an der Anlage verbunden ist, betätigt. Der unterbrochene Spulenstrom schaltet die Anlage aus. Auch dieser Relaisschalter kann durch einen Schalter überbrückt werden. Damit kann die Apparatur bei Bedarf nur mit der Öldiffussionspumpe evakuiert werden.

Die Öldiffusionspumpe ist mit einem Thermoschutzschalter versehen, der bei Überhitzung (z.B. durch Lufteinbruch) automatisch anspricht.

Um ein sehr gutes Ultrahochvakuum zu erreichen, muß die Apparatur ausgeheizt werden. Dazu sind am Tischboden des Glasteils zwei Doppelheizstrahler, im Metallteil drei Einzelheizstrahler montiert. Die Doppelheizstrahler werden mit voller Leistung geheizt, die Temperatur der Einzelheizstrahler ist über Triacschaltungen einzeln regelbar. Der Triac gestattet eine Regulierung des Heizstromes von 3,5 bis 7 A je nach Stellung der Phasenanschnittsteuerung. Das Aufwärmen der Heizöfen wird über Drehtrafos nach Bedarf gesteuert.

Über Relais, die von den Zeitschaltuhren angesteuert werden, können zum einen die Einzelheizstrahler, zum anderen die Doppelheizstrahler und die Steckdosen für die Heizöfen der Meßröhren und der Kalorimeterzelle zeitprogrammiert ein- und ausgeschaltet werden. Gleichzeitig kann jeder Heizstrahler sowie jeder Heizofen einzeln in Betrieb genommen werden. Die Zeitschaltuhren ermöglichen es, die Apparatur über Nacht in bestimmten Intervallen auszuheizen. Dadurch lassen sich unnötig lange Wartezeiten beim Abkühlen der Apparatur nach dem Ausheizen umgehen. Der Betrieb der Heizungen wird durch Betriebskontrollampen angezeigt.

2.1.3.3 Inbetriebnahme der Apparatur

Reinigen und Zusammenbau der Bauteile

Beim Aufbau einer Ultrahochvakuumapparatur ist größte Sauberkeit unumgänglich. Geringste Öl- und Fettspuren, Handschweiß oder feinster Staub können das Erreichen des Endvakuums erheblich hinauszögern, unter Umständen sogar unmöglich machen. Alle Teile der Apparatur werden deshalb vor dem Zusammenbau gründlich gereinigt.

Alle Glasteile der Apparatur, außer den Meßröhren des Ionisationsmanometers und des Massenspektrometers sowie den Kugelschliffen wurden in der institutseigenen Glasbläserei gefertigt. Unmittelbar vor dem endgültigen Zusammensetzen der Glasteile wurden diese zuerst mit Aceton (chem. rein), dann mit Aceton (p.a.) durchgespült und anschließend bei 400°C getrocknet und getempert.Darauf folgend wurden die Einzelteile zusam-

mengeschmolzen und auf eigens auf dem Metalltisch dafür angebrachten Halterungen befestigt.

Die Metallteile der Apparatur wurden größtenteils in der Feinmechanikerwerkstätte nach Planzeichnungen angefertigt. Von der Verarbeitung blieben hauptsächlich Verunreinigungen durch Öl und Fett zurück. Um diese zu entfernen, wurden die Teile soweit wie möglich mit acetongetränkten fusselfreien Tüchern ausgewischt und mit Aceton (chem. rein) durchgeschüttelt. Anschließend wurde alles mit Aceton (p.a.) und Isopropanol (p.a.) nachgespült. Die so gereinigten Teile wurden im Trockenschrank bei etwa 100° C mit Ausnahme der kupfergedichteten Eckventile getrocknet. Diese wurden wegen der sonst anlaufenden Kupferteile nicht über 60° C erwärmt. Unmittelbar nach dem Reinigen der Einzelteile wurde die Apparatur aufgebaut. Es wurde darauf geachtet, daß die Stellen der Bauteile, die sich anschließend im Vakuum befinden, sowie die Kupferdichtungen nicht mehr mit Handschweiß in Berührung kamen.

Die Verbindung der einzelnen Bauelemente erfolgte im UHV-Teil mit Flanschen nach dem CF-Prinzip. Eine Ausnahme bildet der Anschluß des Thermovac-Meßkopfes. Hier hat man es wie im Vorvakuumteil mit dem KF-Prinzip zu tun.

Um zu gewährleisten, daß die Flanschverbindungen vakuumdicht sind, dürfen die Dichtschneiden und die Dichtringe, die gut zentriert sein müssen, keine mechanischen Beschädigungen aufweisen. Die Schrauben an den Flanschverbindungen werden zuerst überkreuz, dann ringsherum gleichmäßig angezogen.

Die beiden KF-Flansche im Hochvakuumteil erhalten eine Aluminiumdichtung. Sie werden mit einer Spezialhalterung gegen den Dichtring gepreßt, die Halterung wird fest verschraubt.

Der Vorvakuumteil der Apparatur wird nicht ausgeheizt, darum können die KF-Flansche mit gummielastischen Dichtungen bestückt werden. Die beiden KF-Flansche werden von einem Spannring, der mit einer Flügelschraube angezogen werden kann, gegen den Dichtring gedrückt. Die Dichtflächen der Flansche dürfen keine Unebenheiten zeigen. Der Dichtring darf nicht rissig oder anderweitig beschädigt sein.

Für die Kühlwasserleitungen der Öldiffusionspumpe sowie des Hochspannungskabels der Ionengetterpumpe werden PVC-Schläuche geeigneten Durchmessers verwendet. Schlauchschellen, die auf die Schlauchtüllen der Anschlüsse gequetscht werden, sichern sie gegen Abrutschen.

Die gepumpten Gase und Öldämpfe werden mit einem PVC-Schlauch, der an dem Auspuffstutzen der Ölrotationspumpe angebracht ist, in den Abzug geleitet.

Die elektrische Schalttafel besteht aus einer Grundplatte aus Kunstharz. Sie ist an der Seite der Apparatur am Tischgestell festgeschraubt. Die Bedienungselemente wie Schalter, Schukosteckdosen und Kontrollampen sind an der Vorderseite in übersichtlicher Weise angeordnet. Die Funktion jedes Schalters wird durch eine aufgeklebte Beschriftung deutlich. Weitere Teile, die nicht unbedingt direkt zugänglich sein müssen (Relais, Schütz), sind auf der Rückwand der Schalttafel ange-

schraubt. Die Verdrahtung ist auf der Rückwand mit isoliertem Kupfermassivdraht (Ø1mm) vorgenommen. Aus Gründen der Übersichtlichkeit werden verschiedenfarbige Drähte für die einzelnen Phasen verwendet. Für die Stromzuführung zu den einzelnen Verbrauchern werden drei- bzw. fünfadrige Kabel verwendet, die von Lüsterklemmleisten von der Schalttafelrückwand weggeführt und von Messingklemmen zugentlastet werden. Die Stromzuführung erfolgt durch ein fünfadriges Kabel aus einer 25 A - Drehstromsteckdose. Das Kabel ist an der Schalttafelrückwand zugentlastet und die drei Pole R,S,T sind auf metallenen Stromführungsleisten festgeschraubt. Von diesen ausgehend wird die weitere Verdrahtung vorgenommen.

Lecksuche

Um bei der aus vielen Einzelbauteilen zusammengesetzten Apparatur Ultrahochvakuum zu erreichen, müssen hohe Anforderungen an die Dichtigkeit der einzelnen Bauteile sowie deren Verbindungen gestellt werden.

Um etwaige Undichtigkeiten im Glasteil zu finden, stand ein Funkeninduktor für Lecks im Bereich größer 10^{-2}Pa zur Verfügung. Kleinere konnten durch Abreiben der vermutlich durchlässigen Stelle mit Isopropanol abgedichtet und dadurch lokalisiert werden.

Undichte Bereiche im Metallteil wurden mit Hilfe eines kommerziellen Helium-Massenspektrometer-Vakuumlecksuchgeräts (Ultratest B, Fa. Leybold - Heraeus) aufgespürt. Mit diesem Gerät wurden alle Metallteile vor dem Einbau in die Apparatur auf

ihre Undurchlässigkeit für Helium geprüft. Nach dem Zusammenbau wurde der Lecksucher an die gesamte Apparatur angeschlossen, um die Flanschverbindungen und die Glas/Metall-Übergänge auf Dichtigkeit zu testen.

Auch die Untersuchung des Restgases mit dem Topatronmassenspektrometer erwies sich als nützliche Hilfe. Ein hoher Stickstoffanteil (m/e = 28 und 14 (N_2^+ , N^+)) und das Auftreten von Sauerstoff (m/e = 32 und 16 (O_2^+ ,O^+)) sowie Argon (m/e = 40 (Ar^+)) im Restgas deuten auf Undichtigkeiten hin. Sind die Peaks dieser Gase verhältnismäßig klein, kann das mangelhafte Vakuum durch Verunreinigungen, kalte Stellen oder ungenügend hohe Ausheiztemperaturen in der Apparatur bedingt sein.

Erzeugung des Ultrahochvakuums

Bei der Erzeugung des Vakuums muß darauf geachtet werden, daß die beiden vorhandenen Pumpkreise nur durch die dünnwandige Kalorimeterkugel, die keine allzu großen Druckunterschiede aushält, voneinander getrennt sind. Deshalb werden beide Pumpkreise bei geschlossenen Eckventilen MV1, MV3 und MV10 durch Öffnen des Verbindungsventils MV4 miteinander verbunden. So kann mit Hilfe der Vakuumpumpen des inneren Pumpkreises die vollständige Apparatur evakuiert werden.

Durch Einkühlen der Adsorptionspumpe AP1 in flüssigem Stickstoff kann in der Apparatur ein Vorvakuum von 8 Pa erreicht werden. Mit Hilfe der zweiten Adsorptionspumpe AP2 wird noch eine geringfügige Verbesserung des Vorvakuums, ungefähr um 5 Pa, erzielt. Die dabei ebenfalls evakuierte Wasserstoffzu-

leitung wird nun durch Schließen des Eckventils MV2 von der übrigen Apparatur abgetrennt und durch Öffnen des an der Wasserstoffflasche sich befindenden Eckventils MV1 mit Wasserstoff gefüllt.

Durch Schließen des Eckventils MV7 wird der Vorvakuumteil vom Hochvakuumteil getrennt. Langsames Öffnen des Eckventils MV5 verbindet die bis dahin nur in sich pumpende Ionengetterpumpe mit der restlichen Apparatur. Sie kann somit in der ganzen Apparatur UHV erzeugen.

Um ein gutes Endvakuum zu erreichen, ist es notwendig, die Desorptionsrate des Restgases von den Metall- und Glaswänden so weit wie möglich zu reduzieren. Zu diesem Zweck muß die Apparatur ausgeheizt werden. Dazu wird auf die Tischplatte ein längsgeteilter, zweiteiliger Ausheizkasten mit einer Höhe von 6o cm gestellt. Er umschließt damit nahezu den gesamten ausheizbaren Teil der Vakuumapparatur. Erfahrungsgemäß ist es nicht gut, wenn der Metallteil wesentlich höher als 200°C ausgeheizt wird, da bei höheren Temperaturen durch die thermische Belastung des Materials Mikrorisse in den Edelstahlwänden entstehen können. Im Glasteil haben sich Ausheiztemperaturen von 300°C bewährt. Die Meßröhren des Ionisationsmanometers und des Massenspektrometers werden bei etwa 170°C ausgeheizt.

Der Glasteil wird einen etwa dreimal so langen Zeitraum als der Metallteil ausgeheizt. Bei der Reihenfolge des Abschaltens der Heizungen muß darauf geachtet werden, daß alle Teile ziemlich gleichzeitig abkühlen müssen. Da der Metallteil eine höhere

Wärmekapazität als der Glasteil besitzt und deshalb die Wärme länger speichert, müssen die Heizungen im Metallteil ca. drei Stunden vor denen im Glasteil abgeschaltet werden. Damit entsteht gleichzeitig beim Abkühlen eine leichte Temperaturdrift in Richtung der UHV-Pumpen.

Ursprünglich war geplant, beide Pumpkreise nur während der Messung durch das Eckventil MV4 zu trennen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß durch das Eckventil MV2, das den Wasserstoff (Überdruck 12 bar) aus der Wasserstoffzuleitung fernhalten soll, Wasserstoff diffundiert (viel zu großer Wasserstoffpeak im Massenspektrum). Deshalb werden die beiden Pumpkreise bereits nach der ersten Ausheizperiode durch Schließen des Verbindungsventils MV4 voneinander getrennt. Zu diesem Zeitpunkt steht fest, daß die neu angeblasenen Glasteile dicht sind. Plötzlich auftretende Sprünge, wie sie manchmal nach dem Anblasen vorkommen, treten erfahrungsgemäß nach dem ersten Ausheizen nicht mehr auf. Der äußere Pumpkreis wird von der Ölrotations- und Öldiffusionspumpe nach Öffnen von MV3 gepumpt.

Nachdem die Anfangsschwierigkeiten überwunden sind, gelingt es, mit diesem UHV-Pumpstand innerhalb von drei Tagen im inneren Pumpkreis ein Endvakuum von $1{,}5 \times 10^{-8}$ Pa zu erreichen. Dabei beträgt der Druck im äußeren Pumpkreis 2×10^{-6} Pa. Ein besseres Vakuum wird in diesem Bereich der Apparatur nicht benötigt.

2.1.3.4 Daten zur neuen UHV-Apparatur

Volumina im Glasteil:

geschlossene Ventile	abgegrenzte Teile mit Zuleitungen	Volumina in cm^3
V04	Meßzelle	260
V06	IM	359
V07	To	424
V07, V08	Meß- und Analysenraum, ohne To und Ampullen	2876

2.1.4 Abfüllen der Gasampullen

Die Ampullen werden an separaten, auf 10^{-8} Pa evakuierten Quecksilberultrahochvakuumpumpständen mit hochreinen Gasen gefüllt.

Kohlendioxid wird von einem von der Fa. Linde gelieferten Glaskolben (99,999 % Reinheit) auf die Ampullen verteilt.

Sauerstoff wird durch Erhitzen von Bariumperoxid, Kohlenmonoxid durch Erhitzen von Calciumoxalat im Abfüllpumpstand hergestellt und in die Ampullen gefüllt.

Acetylen wird zunächst aus Stahlflaschen (Fa. Messer-Grießheim, 97,7 % Reinheit) auf Einliter-Glaskolben bis zu einem Druck von 600 bis 700 Pa expandiert. Es folgen mehrere Reinigungsschritte (12). Anschließend wir das Acetylen nach mehrmals reduziertem

Druck in Glaskolben bzw. Ampullen verteilt.

Bei den Adsorptionsmessungen sollten pro Gaszugabe $1\text{-}3\text{x}10^{14}$ Moleküle/cm^2 auf den Eisenfilm gelangen. Der Abfülldruck in den Ampullen wird dementsprechend gewählt. Er kann beim Abfüllen der Ampullen mit dem Mc Leod-Manometer exakt gemessen werden.

2.2 Meßeinrichtungen

2.2.1 Adsorptionswärmemessung

Die Änderung des Widerstands des Widerstandsthermometers, verursacht durch die Adsorption bzw. den Strompuls bei der Eichung, wird über eine Dreipunkt-Brückenschaltung gemessen. Der an der Wheatstoneschen Brücke eingestellte Widerstand ist identisch mit dem Thermometerwiderstand, da die Zuleitungswiderstände kompensiert werden.

Die Versorgungsspannung der Wheatstoneschen Brücke beträgt 2-6 V.

Als Nullinstrument dient ein Mikrovolt-Ammeter (Fa. Keithley, Modell 150 B).

Die verstärkte Brückenspannung wird von einem Kompensationsschreiber Mikrograph BD6 aufgezeichnet (Papiervorschub 20 mm/min).

Das Nullinstrument wurde mit Batterien ausgestattet, um während der Messungen Störungen durch das Netz auszuschließen. Die Netzunabhängigkeit während der Messungen sowie die verbesserte mechanische Stabilität der UHV-Apparatur wirken sich positiv auf

die Genauigkeit der Meßkurven aus.

2.2.2 Widerstandsmessung

Die Widerstandsänderung des Eisenfilmes bei einer Gaszugabe wird über die Platinfolien mit Hilfe einer Wheatstoneschen Brückenschaltung kontinuierlich registriert. Für die Aufzeichnung der schnellen Widerstandsänderung während der ersten 30 Sekunden des Adsorptionsprozesses wird ein Schreiber Mikrograph BD5 (Papiervorschub 200 mm/min) eingesetzt.

Um langsame Widerstandsänderungen aufzunehmen, wird ein zweiter, zum ersten parallel geschalteter Schreiber Mikrograph BD5 (Papiervorschub 20 mm/min) betrieben.

Um den gleichzeitigen Beginn der Widerstands- und Temperaturänderung zu bestätigen, wurde bei den letzten Messungen die langsame Widerstandsänderung auf dem zweiten Kanal des Schreibers Mikrograph BD6, der auch die Temperaturänderung registriert, aufgezeichnet.

Die Zuleitungswiderstände, die temperaturabhängig sind, müssen jeweils von dem gemessenen Gesamtwiderstand abgezogen werden, um den tatsächlichen Filmwiderstand zu erhalten.

2.2.3 Gesamtdruck- und Partialdruckanalyse

Die Gesamtdruckmessungen werden mit einem Ionisationsmanometer (Fa. Leybold-Heraeus, IM 41) durchgeführt. Es arbeitet in einem Druckbereich von 10^{-8} bis 10^{-2} Pa. Der vom Ionisationsmanometer abgelesene Druck ist gasartabhängig und wird in Stickstoff-

äquivalenten wiedergegeben. Den tatsächlichen Druck erhält man, indem man den abgelesenen Wert mit einem gasspezifischen Korrekturfaktor multipliziert. Die in der Gebrauchsanweisung (13) angegebenen Werte stimmen nur bei neuen Meßröhren. Deshalb ist es sinnvoll, in bestimmten Zeitabständen durch Vergleich mit den Werten des Mc Leod-Manometers neue Korrekturfaktoren zu bestimmen.

Bei der kombinierten Glas/Metall-Apparatur werden die Faktoren bestimmt, indem Gas aus einer Glasampulle bekannten Druckes und Volumens in ein größeres bekanntes Volumen, in dem sich das Ionisationsmanometer befindet, expandiert wird.

Um Restgasanalysen und Desorptionsspektren aufzeichnen zu können, steht ein Massenspektrometer (Leybold-Heraeus, Topatron B) (14) zur Verfügung. Dieses muß, um quantitative Analysen durchführen zu können, für die einzelnen Gase geeicht werden. Dazu läßt man die reinen Gase in den Analysenraum einströmen und mißt die Intensität des Ionenstromes in Abhängigkeit vom Druck. Der Druck wird am Ionisationsmanometer abgelesen.

Zur Messung des Wasserstoffdrucks im Kalorimetermantel wird in der Glasapparatur ein Mc Leod-Manometer, in der Glas/Metall-Apparatur ein Thermovac-Meßkopf verwendet. Die Werte des Thermovacs sind ebenfalls gasartabhängig. Da der Druck im Kalorimetermantel jedoch nur stets reproduzierbar eingestellt werden muß, ist eine Eichung nicht notwendig.

2.3 Versuchsvorbereitung und Durchführung

Die Vorbereitung und Durchführung einer kalorimetrischen Messung ist in beiden verwendeten UHV-Apparaturen nahezu gleich. Geringfügige Abweichungen werden an gegebener Stelle erwähnt. Die meisten Veränderungen sind meßtechnisch bedingt. Sie werden an gegebener Stelle beschrieben.

2.3.1 Allgemeine Vorbereitung

Vor jeder Messung wird die Apparatur auf $1\text{-}2\text{x}10^{-8}$ Pa evakuiert. Ausführliche Beschreibungen befinden sich in Kap. 2.1.2 bzw. 2.1.3. Von jeder neu eingesetzten Eisenwendel wird ein Vorfilm, der nicht zur Messung verwendet wird, abgedampft. Falls die Eisenwendel infolge eines Lecks leicht oxidiert ist, wird sie in einer Wasserstoffatmosphäre von $1\text{x}10^{2}$ Pa bei heller Rotglut reduziert. Bei der Glasapparatur wurde hierfür der Wasserstoff über ein erhitztes Paladiumröhrchen eingeschleust. Bei der neuen Glas/Metall-Apparatur dient die Wasserstoffflasche, die auch den Wasserstoff für die Wärmeabfuhr über den Mantel während des Aufdampfens liefert, als Wasserstoffquelle. Nach ca. zweistündigem Reduzieren wird der Wasserstoff wieder abgepumpt, die Apparatur wieder ausgeheizt. Es wird nicht öfter als nötig reduziert.

Alle Meß- und Registriereinrichtungen werden im betriebswarmen Zustand eingesetzt. Dies erweist sich vor allem beim Mikrovolt-Ammeter als zwingend nötig. Auf Batteriebetrieb wird dabei allerdings erst während der Messung geschaltet.

2.3.2 Herstellung des Eisenfilms

Während des Aufdampfens des Eisenfilms ist die Kalorimeterzelle in flüssigem Stickstoff (77 K) eingekühlt. Um die beim Aufdampfen freiwerdende Wärme so schnell wie möglich nach außen abzuführen, wird Wasserstoff in den Mantel geschleust. Der Eisenfilm soll mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 nm/min bis zu einer Stärke von ungefähr 10 nm aufwachsen. Der für das Abdampfen der Eisenwendel notwendige Heizstrom wird über einen Stromkonstanter reguliert. Die Filmdicke kann während des Aufdampfprozesses über den Widerstand abgeschätzt werden. Während des Aufdampfens wird die Aufdampftemperatur mit Hilfe des Widerstandsthermometers verfolgt. Es zeigt sich wie schon bei früheren Arbeiten (8,15), daß trotz des wärmeableitenden Wasserstoffs im Mantel die Aufdampftemperatur langsam ansteigt. Bei der Glasapparatur wurde ein Wasserstoffdruck von ungefähr $3\text{-}5 \times 10^{+2}$ Pa (U-Manometer)eingestellt. Gegen Ende des Aufdampfens beträgt die Temperatur 140-150 K. Bei der Glas/Metall-Apparatur kann der Wasserstoffdruck exakter eingestellt werden. Er wird etwas höher gewählt ($8 \times 10^{+2}$ Pa, Thermovac), die maximale Aufdampftemperatur kann dadurch auf 120 K gesenkt werden.

Zur Strukturstabilisierung schließt sich dem Aufdampfvorgang ein etwa einstündiger Temperungsprozeß bei 335 K an. Sie zeichnet sich durch einen zeitlich konstanten Widerstand aus.

2.3.3 Einkühlen der Kalorimeterzelle

Für Versuche bei 273 K wird die Kalorimeterzelle mit einem Wasser-Eis-Gemisch umgeben. Der Wasserstoff, der sich seit dem

Aufdampfen des Eisenfilms im Kalorimetermantel befindet, wird so gut wie möglich abgepumpt.

Das bei einer Meßtemperatur von 178 K verwendete Temperaturbad besteht aus einem Gemisch von flüssigem und festem Aceton (eingekühlt mit flüssiger Luft). Bei dieser Meßtemperatur wird der Wasserstoff nur bis zu einem Restdruck von 5 Pa aus dem Kalorimetermantel entfernt. Anschließend wird das Kugelschliffventil an der Kalorimeterzelle geschlossen, um einen über die Gasphase verlaufenden Wärmeaustausch zwischen innerhalb des Kalorimetermantels befindlichem Wasserstoff (Versuchstemperatur) und dem in der Umgebung (Raumtemperatur) vorhandenen zu verhindern.

3 Auswertmethoden

3.1 Auswertung der Gesamtdruck- und Partialdruckmessungen

Alle verwendeten Gase (CO, CO_2, C_2H_2, O_2) werden über Ampullen zugegeben.

Die Zahl der zugegebenen Moleküle wird mit Hilfe des idealen Gasgesetzes bestimmt. Die dazu nötigen Daten, nämlich Ampullenvolumen V_A (Auslitern), Abfülltemperatur T_A und -druck p_A (Mc Leod-Manometer) sind bekannt. Aus den vor und nach der Gaszugabe herrschenden Drucken lassen sich die in der Gasphase vorhandenen Moleküle ermitteln.

Daraus läßt sich wie folgt die Zahl der adsorbierten Teilchen N berechnen:

$$N = \frac{p_A V_A}{k_B T_A} + \frac{V_Z}{k_B T_Z} p_{j-1} + \frac{V_K}{k_B T_K}\left(\sqrt{\frac{T_K}{T_Z}}\, p_{j-1}\right) - \frac{(V_A+V_Z)}{k_B T_Z} p_j - \frac{V_K}{k_B T_K}\left(\sqrt{\frac{T_K}{T_Z}}\, p_j\right) \qquad /1/$$

T_K = Meßtemperatur

T_Z = Zimmertemperatur

V_K = Volumen (Kalorimeterzelle und eingekühlte Zuleitungen)

V_Z = Volumen über Kalorimeterzelle in der Gleichgewichtsdruck herrscht

p_j = Druck nach der Zugabe

p_{j-1} = Druck vor der Zugabe

Der Druck p wird am Ionisationsmanometer abgelesen und mit dem gasartabhängigen Korrekturfaktor auf den wahren Druck umgerechnet.

Es sei darauf hingewiesen, daß für den Druck p nur dann der am Ionisationsmanometer abgelesene (korrigierte) Wert eingesetzt werden darf, wenn der Partialdruck der zugegebenen Komponente identisch ist mit dem Gesamtdruck.

Treten am Metallfilm Zersetzungs- und Folgeprodukte auf, die dann zumindestens teilweise in die Gasphase desorbieren, so muß bei der Berechnung der Zahl der adsorbierten Moleküle der Partialdruck (Topatron-Massenspektrometer) des zugegebenen Gases eingesetzt werden.

Als Beispiel wird das Acetylen erwähnt. Hier werden trotz ansteigendem Gleichgewichtsdruck alle zugegebenen Moleküle adsorbiert, die Anzahl der über den Gesamtdruck berechneten adsorbierten Moleküle wäre viel zu gering. In der Gasphase befinden sich bis zu Belegungen von 8×10^{14} Molekülen C_2H_2/cm^2 (Kap. 5.2) nur Reaktionsprodukte des am Eisenfilm zerfallenen Acetylens.

Um qualitative Aussagen aus dem Massenspektrum zu erhalten, müssen die einzelnen auftretenden Massen Molekülen und Fragmenten zugeordnet werden.

Die quantitative Auswertung der Massenspektren erfolgt über Eichkurven, die für die reinen Gase erstellt worden sind.

3.2 Auswertung der Widerstandsänderung

3.2.1 Änderung des Widerstands als Funktion der Belegung

Der elektrische Widerstand eines Metallfilms ändert sich in sehr charakteristischer Weise mit der Gasbelegung. Er kann deshalb als relatives Maß für die Belegung dienen.

Gas, das bei verschiedenen Temperaturen auf dem gleichen Metallfilm adsorbiert wird, zeigt meist ein sehr ähnliches Widerstandsverhalten.

Bei der Zugabe von Kohlendioxid auf Eisen beobachtet man gegenüber 178 K bei 273 K (Abb. 16) ein sehr deutliches Abweichen beim Widerstandsverhalten. Dies ist ein Hinweis, daß sich möglicherweise unterschiedliche Teilchen (verschieden weit fortgeschrittener Zerfall bzw. Folgeprodukte) auf dem Film befinden.

Tritt mit zunehmender Belegung plötzlich eine Änderung in der Steigung der Kurve $\Delta R/R_0$ gegen ^1N auf, kann dies möglicherweise auf einen Verdrängungsprozeß einer Komponente von der Oberfläche hinweisen. Die Ursache für den Knick in der Widerstandskurve kann auch in einem unterschiedlich gebunden oder plazierten Gas bzw. einem Übergang von Adsorption in Absorption liegen.

Ein Beispiel für einen Verdrängungsprozeß stellt die Adsorption von Acetylen auf Eisen bei 273 K dar. Ab dem Zeitpunkt der deutlichen Zunahme von Wasserstoff im Restgasspektrum fällt die Widerstandszunahme geringer aus (Abb. 13).

3.2.2 Änderung des Widerstands als Funktion der Zeit

Die zeitliche Widerstandsänderung läßt sich bei einzelnen Gasen z.B. CO_2 in wenigstens zwei Abschnitte auftrennen, in einen schnellen Anteil, der innerhalb weniger als 30 s abgeschlossen ist, und in einen langsamen Anteil, der mindestens 10 Minuten dauert, der aber teilweise selbst nach 20 Minuten noch nicht abgeschlossen ist.

3.2.2.1 Schnelle Widerstandsänderung

Bestimmung von k_f

Die Kinetik der schnellen Widerstandsänderung entspricht der Anström- und nicht der Adsorptionskinetik des Gases, wenn der Adsorptionsprozeß nicht aktiviert ist.

Die Geschwindigkeit des Diffundierens der Gase von den Ampullen zum Metallfilm ist abhängig vom engsten Rohrdurchmesser und der geometrischen Anordnung der Zuleitungsrohre sowie vom Molekulargewicht, soweit man es mit Molekularströmung zu tun hat. Es ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Adsorption. Dieser Adsorptionsprozeß kann durch eine Kinetik erster Ordnung beschrieben werden:

$$\frac{dN}{dt} = k_f(N_\infty - N) \qquad /2/$$

mit der Lösung

$$N = N_\infty(1 - e^{-k_f t}) \qquad /3/$$

k_f = Geschwindigkeitskonstante der Diffusion

N_∞ = pro Zugabe insgesamt adsorbierte Gasmenge

N = Anzahl, der nach der Zeit t adsorbierten Gasteilchen

Da die Änderung des Widerstandes bei der schnellen Widerstandsaufzeichnung proportional zur Belegung ist, kann N durch $\Delta R(t)$, den gemessenen Widerstand zur Zeit t, und N_∞ durch ΔR_∞, das bestimmt werden kann, wenn alles Gas adsorbiert ist, ersetzt werden.

$$\frac{\Delta R(t) - \Delta R_\infty}{\Delta R_\infty} = e^{-k_f t} \qquad /4/$$

Aus der halblogarithmischen Auftragung von $\Delta R(t) - \Delta R_\infty / \Delta R_\infty$ gegen t kann die Geschwindigkeitskonstante k_f ermittelt werden.

Im Falle einer sich anschließenden Folgereaktion kann ΔR_∞ jedoch nicht gemessen werden. Hier muß mit Hilfe der sogenannten Differenzenmethode (8) Gleichung /2/ ersetzt werden durch

$$\frac{\Delta(\Delta R)}{\Delta t} = k_f \Delta R_\infty - k_f \Delta R \qquad /5/$$

Die Gleichung

$$\Delta(\Delta R) = k_f \Delta R_\infty \Delta t - k_f \Delta t \Delta R \qquad /5a/$$

zeigt, daß k_f aus der Steigung der Geraden $\Delta(\Delta R)$ gegen ΔR bei konstant gewählten Zeitintervallen Δt bestimmt werden kann. Aus dem Achsenabschnitt kann man ΔR_∞ ermitteln. Abb. 5 zeigt die zeitliche Widerstandsänderung bei der CO_2-Adsorption, sowie die Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k_f.

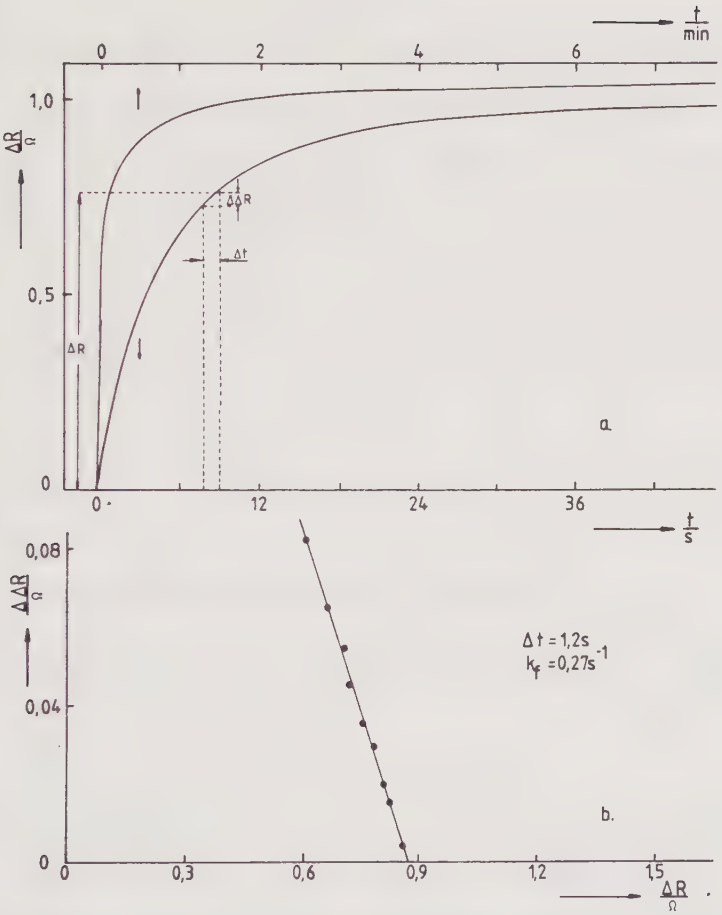


Abb. 5 a. Zeitliche Widerstandsänderung bei der CO_2-Adsorption auf Eisen (273 K)

b. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante k_f mit der Differenzenmethode

In erster Näherung ist die Geschwindigkeitskonstante bei der Annahme einer Molekularströmung umgekehrt proportional zur Wurzel aus dem Molekulargewicht. Von dieser Proportionalität abweichende k_f -Werte in Kap. 5 werden durch Veränderungen in der Versuchsdurchführung und dadurch bedingte unterschiedliche engste Rohrdurchmesser verursacht.

k_f wird größer, wenn der Durchmesser der Zuleitungsrohre zunimmt.

Unzulänglichkeiten in der Versuchsdurchführung, die die Aussagekraft von k_f beeinflussen.

1. Abweichungen von konstanten k_f-Werten bei gleichem Gas
Eine Überprüfung der k_f -Werte mehrerer Gase und eine dabei festgestellte unerwünschte Schwankungsbreite derselben, nötigte zu einer Fehlersuche.

Geometrie und Rohrdurchmesser der Zuleitungsrohre sind durch den Aufbau der Apparatur festgelegt. Die Anströmgeschwindigkeit sollte von der geringsten Öffnung in der Gaszuleitung am meisten beeinflußt werden. Diese befindet sich genau an der Ampullenöffnung (Handarbeit) und variiert von Ampulle zu Ampulle.

Nach dem dieser Zusammenhang erkannt war, war es leicht, Abhilfe zu schaffen. Von nun an wurde bei geschlossenem Rechenventil VO5 (Abb.3) das Gas auf das zehnfache Volumen expandiert und anschließend durch Öffnen des Rechenventils zugegeben. Seitdem ist der Hals der Kalorimeterkugel mit einem Rohrdurchmesser von 12 mm die engste Stelle.

Ein positiver Nebeneffekt der vorhergehend beschriebenen Veränderung liegt in einem dadurch bedingten schnelleren Anströmprozeß. Dadurch kann in einigen Fällen ein von der Anströmkinetik abweichendes Verhalten beobachtet werden. Daraus sind zusätzliche Informationen über das Adsorptionssystem erhältlich.

Bei der Wechselwirkung von Kohlendioxid mit Eisen (Kap. 5.3) beobachtet man bei 178 K eine deutlich langsamere Geschwindigkeitskonstante (k_f = 0,20 s^{-1}) als bei 273 K (k_f = 0,27 s^{-1}). Bei Sauerstoff zeigt sich nach Erreichen der Monoschicht eine zögernde Abnahme von k_f mit zunehmender Sorption.

2. Abweichungen von einer Kinetik 1. Ordnung
Für die exakte Bestimmung der Adsorptionswärme während der ersten Sekunden der Adsorption darf die Kinetik keine Störung aufweisen, auch nicht während der ersten beiden Sekunden.

Die Ursache der tatsächlich vorhandenen Abweichungen, die man an einer zu geringen Widerstandsänderung während der ersten beiden Sekunden erkennt, wurde in der geometrischen Anordnung der Gaszuleitungen vermutet. Das Gas strömte nicht nur zum Metallfilm sondern breitete sich zuerst im ganzen Meß- und Analysenraum aus.

Bei der neuen Glas/Metall-Apparatur kann, bedingt durch ihre mechanische Stabilität, und die übersichtlich angeordneten und von einer einzigen Stelle im Raum aus bedienbaren Ventile, das Gas bei geschlossenem V04 zuerst im Meß- und Analysenraum expandiert werden, dann erfolgt die Gaszugabe durch Öffnen des

Ventils V04, das sich direkt oberhalb der Kalorimeterzelle befindet. Damit ist die vorhergehend besprochene Störung beseitigt.

3.2.2.2 Langsame Widerstandsänderung

Bei dem Adsorptionssystem Fe/CO_2 (Abb.5) sieht man, daß bei diesem System noch ein stark ausgeprägter, langsamer widerstandsändernder Oberflächenprozeß stattfindet. Bei den Systemen Fe/O_2, $Fe\ C_2H_2$ und $Fe\ CO_2$ (178 K) ist die langsame Widerstandsänderung nicht zu beobachten.

Die Ursache für die auftretende Folgereaktion konnte bisher noch nicht genau geklärt werden. Sie könnte in einem langsam fortschreitendem Zerfall begründet sein.

Die Kinetik der langsamen Widerstandsänderung stimmt nicht mit der bei den Kalorimeterkurven (Kap. 3.4) beobachteten überein, sie ist deutlich langsamer.

3.3 Eichung des Kalorimeters

Vor jeder Messung wird die Wärmekapazität des Kalorimeters mit Hilfe der sogenannten Impulsmethode (10) bestimmt. Bei dieser Methode ist die Wärmezufuhr am besten mit der Wärmezufuhr beim Adsorptionsvorgang zu vergleichen. Hierbei wird kurzzeitig ein elektrischer Strom über die beiden Platinfolien durch den aufgedampften Film geleitet. Aus dem Filmwiderstand, der am Film abgefallenen Spannung und der Zeit, die der Strom geflossen ist, läßt sich die entwickelte Wärmemenge berechnen.

Die Geschwindigkeit der Temperaturänderung setzt sich zusammen aus der Geschwindigkeit der Wärmezufuhr dQ^+/dt und der Geschwindigkeit der Wärmeabgabe dQ^-/dt:

$$\frac{d(\Delta T)}{dt} = \frac{1}{C}\left(\frac{dQ^+}{dt} + \frac{dQ^-}{dt}\right) \qquad /6/$$

Daraus läßt sich die Wärmekapazität C berechnen:

$$C = \frac{I^2 R_F}{\frac{r}{C}\Delta T}\left(1 - e^{-\frac{r}{C}t}\right) \qquad /7/$$

I = elektrische Stromstärke

R_F = Filmwiderstand

ΔT = Temperaturdifferenz zwischen Metallfilm und Thermostatenbad

r/C = Abkühlkonstante

Die Abkühlkonstante r/C, die aus der Abkühlungskurve folgt, erhält man aus der Steigung der Geraden bei der halblogarithmischen Auftragung der Temperaturänderung ΔT gegen die Zeit t. Abb. 6 zeigt eine Eichkurve.

Der Zusammenhang zwischen Temperaturänderung ΔT und Schreiberausschlag A ergibt sich zu:

$$A = \frac{\alpha R_{Th} \Delta T}{s_{Th}} \qquad /8/$$

R_{Th} = Thermometerwiderstand

A = Schreiberausschlag

s_{Th} = reziproke Empfindlichkeit der Meßanordnung

α = Widerstandstemperaturkoeffizient des Wolframthermometers

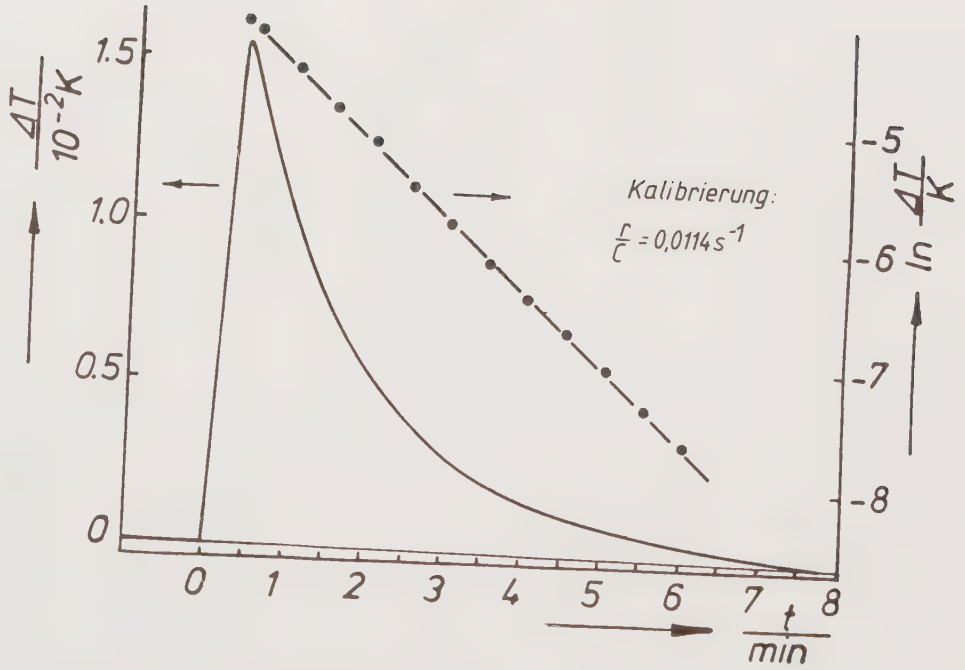


Abb. 6 Eichkurve zur Bestimmung der Wärmekapazität

Die reziproke Empfindlichkeit s_{Th} ist gegeben durch:

$$\frac{R}{A} = \frac{\text{Betrag, um den die Wheatstonesche Brücke verstimmt wird}}{\text{dadurch verursachte Schreiberauslenkung}}$$

Berechnung des Widerstandstemperaturkoeffizienten α :

Für Wolfram beträgt der in der Literatur beschriebene Widerstandstemperaturkoeffizient $4{,}8 \times 10^{-3}$/grd (16).
Strothenk (10) hat selbst Versuche mit eingeschmolzenen Wolframdrähten durchgeführt und einen Wert von $3{,}94 \times 10^{-3}$/grd, bezogen auf 273 K, gefunden.

Die Definition des Widerstandstemperaturkoeffizienten lautet:

$$\alpha = \frac{1}{R} \times \frac{\Delta R}{\Delta T} \qquad /9/$$

Er wurde für die Auswertungen dieser Arbeit für die Temperaturen 273 K und 178 K zu $3{,}91 \times 10^{-3}$/grd bzw. $6{,}24 \times 10^{-3}$/grd bestimmt.

Die genaue Kenntnis des zur jeweiligen Temperatur gehörenden Widerstandstemperaturkoeffizienten ist nur bei der Berechnung der Wärmekapazität C der Meßzelle von Bedeutung. Bei der Ermittlung der Adsorptionswärmen mit Hilfe der unter Kap. 3.4 angegebenen Gleichungen für q kürzt sich nach Einsetzen der Wärmekapazität C der Widerstandstemperaturkoeffizient α heraus. Ungeeignete Werte für α verfälschen somit zwar die Wärmekapazität, nicht jedoch die Adsorptionswärme.

Der berechnete Wert der Wärmekapazität weicht bei einer Temperatur von 273 K bei den verschiedenen Meßreihen max. um 0,02 %

vom Mittelwert ab.

Erhält man jedoch außerhalb der allgemein beobachteten Fehlerbreite zu hohe Werte, so kann dies zwei Ursachen haben:

1. Eine zu lange Pulsdauer (> 20s) führt zu einer zu hohen Wärmekapazität. Dies wurde auch schon von Strothenk (10) festgestellt.
2. Haben die Platinfolien keinen optimalen Kontakt mehr mit der Filmoberfläche, so treten Fehler bei der Berechnung der Wärmekapazität auf. Wegen der an dem Übergang von den Platinfolien zum Metallfilm auftretenden Übergangswiderstände ist die durch den Stromfluß hervorgerufene Temperaturerhöhung geringer als sie sein sollte. Dadurch errechnen sich zu hohe Werte für die Wärmekapazität. Erfahrungsgemäß ist es deshalb sinnvoll, mindestens nach jeder zehnten Messung die Platinfolien zu überprüfen.

Falsche Werte für die Wärmekapazität erhält man auch, wenn man nicht beachtet, daß der für die Berechnung notwendige Widerstandstemperaturkoeffizient eine temperaturabhängige Größe ist.

3.4 Auswertung der Kalorimeterkurven (8,17)

Ausgangspunkt für die mathematische Behandlung der Kalorimeterkurve, d. h. der Aufzeichnung Temperaturerhöhung ΔT vs Zeit t, ist die Wärmebilanzgleichung:

$$\frac{d\Delta T}{dt} = \frac{1}{C} \quad \frac{dQ^+}{dt} - \frac{r}{C} \Delta T \qquad /6/$$

Der erste Term der rechten Seite enthält die Wärmezufuhr, der

zweite die Wärmeabgabe.

3.4.1 Lösung durch Integration der Wärmebilanzgleichung

Integrationsgrenzen	Randbedingungen	
$t = 0$	$\Delta T = 0$	$Q^+ = 0$
$t = \infty$	$\Delta T = 0$	$Q^+ = Q^-$

Unter diesen Bedingungen ist die linke Seite der Gleichung /6/ gleich Null.

Daraus folgt:

$$Q^+ = C\frac{r}{C}\int_0^\infty \Delta T \, dt \qquad /10/$$

Mit Gl./8/

$$A = \frac{\alpha R_{Th} \Delta T}{s_{Th}}$$

folgt:

$$Q^+ = \frac{C\frac{r}{C} s_{Th}}{\alpha R_{Th}} \int_0^\infty A(t) \, dt \qquad /10a/$$

C und r/C erhält man aus der Eichung der Kalorimeterzelle (Kap.3.3).

$\int_0^\infty A(t)dt$ ist die Fläche unter der Kalorimeterkurve, bestimmbar durch Ausplanimetrieren.

Mit Gl. /10a/ kann die gesamte freiwerdende Wärmemenge bestimmt werden. Allerdings erhält man bei dieser Auswertmethode weder über den Mechanismus noch über die Kinetik des Sorptionsprozes-

ses Informationen. Sind unterschiedlich adsorbierte Spezies in der Adsorptionsphase vorhanden, so läßt sich nur die mittlere molare Adsorptionswärme $\bar{q}$ bestimmen.

$$\bar{q} = \frac{\Sigma N_i q_i N_L}{\Sigma N_i} = \frac{Q^+ N_L}{\Sigma N_i} \qquad /11/$$

q_i = molare Adsorptionswärme der i-ten Komponente

Maßgebend für die Genauigkeit des Meßergebnisses ist die Temperaturkonstanz bzw. die gleichbleibende Temperaturänderung des Thermostatenbades.

3.4.2 Lösung der Wärmebilanzgleichung unter der Annahme einer Kinetik erster Ordnung

Die Wärmeproduktion kann, wenn die Diffusion des Gases nach einer Kinetik 1. Ordnung und die Adsorption wesentlich schneller als das Anströmen des Gases verläuft und keine langsame Folgereaktion stattfindet, durch folgende Gleichung beschrieben werden:

$$\frac{dQ^+}{dt} = \frac{q}{N_L} \frac{dN}{dt} = \frac{q}{N_L} N_\infty k_f e^{-k_f t} \qquad /12/$$

eingesetzt in Gl. /6/

$$\frac{d\Delta T}{dt} = \frac{N_\infty q k_f}{N_L C} e^{-k_f t} - \frac{r}{C} T \qquad /13/$$

Die Lösung dieser Differentialgleichung ergibt:

$$\Delta T = \frac{N_\infty q k_f}{N_L C(k_f - r/C)}\left(e^{-(r/C)t} - e^{-k_f t}\right) \qquad /14/$$

k_f ist die Geschwindigkeitskonstante des Anströmprozesses. Wenn Gleichung /14/ gültig ist, sollte sich bei einer Auftragung von ΔT gegen die Differenz der Exponentialfunktionen in der Klammer aus der Steigung die Adsorptionswärme berechnen lassen.

Beispiel:

Im Falle der Adsorption von Sauerstoff bei 273 K wurde k_f aus der Widerstandsmessung berechnet zu $0{,}37 s^{-1}$. Der r/C - Wert beträgt $1{,}25 \times 10^{-2} s^{-1}$.

In der Zeit $t > 15$ s ist $e^{-k_f t}$ weniger als 1 % von $e^{-(r/C)t}$.

In der Zeit $t > 20$ s ist $e^{-k_f t}$ weniger als o.3 % von $e^{-(r/C)t}$.

Deshalb wird die Kalorimeterkurve für den ganzen Bereich nach dem Maximum angenähert durch folgende Gleichung ausreichend beschrieben:

$$\Delta T = \frac{N_\infty q\, k_f}{N_L C(k_f - r/C)}\, e^{-(r/C)t} \qquad /15/$$

Bei der Auftragung von $\ln \Delta T$ gegen t beobachtet man eine Gerade mit der Steigung -r/C.

Im Falle der Adsorption von Kohlendioxid auf Eisenfilmen bei 273 K (Kap. 5.3) beobachtet man ziemlich starke Abweichungen von der Linearität bei dieser Auftragung. Es finden offensichtlich exotherme Folgereaktionen auf der Oberfläche statt. Gl./14/

liefert keine zufriedenstellende Ergebnisse mehr.

3.4.3 Lösung der Wärmebilanzgleichung für zwei aufeinanderfolgende Prozesse, die beide einer Kinetik 1. Ordnung gehorchen

Pluntke ging bei der exothermen Folgereaktion von folgender Modellvorstellung aus:
Beim Adsorptionsprozeß folgt dem die Kinetik bestimmenden Anströmen der Gasmoleküle und der viel schneller und deshalb nicht geschwindigkeitsbestimmenden Adsorption ein langsamer Prozeß. Bei diesem Schritt lagern sich z. B. durch Oberflächenwanderung die Teilchen nach einer Kinetik 1. Ordnung in einen energetisch günstigeren Endzustand um. Die Ursachen hierfür können verschieden sein (Platzwechselvorgänge, Strukturumwandlungen, Zerfallsvorgänge, Übergang von Adsorption in Absorption, Rekonstruktion der Filmoberfläche, Verdrängungsreaktionen, usw.). Sie müssen bei jedem Adsorptionssystem einzeln geklärt werden.

Die Kinetik des gesamten Prozesses ist schematisch in folgender Abbildung dargestellt:

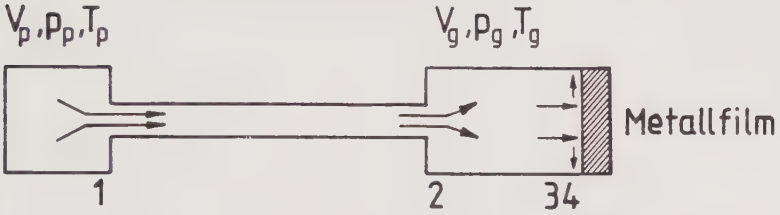


Abb. 7 Schematische Darstellung des Adsorptionsvorganges

1) Anströmen des Gases aus der Ampulle
2) Einströmen in die Kalorimeterzelle
3) Adsorption (molekular oder dissoziativ) in Zustand 1
4) Umlagerung in einen energetisch günstigeren Zustand 2 oder Zerfall, um einen energetisch günstigeren Zustand 2 zu erreichen

Pluntke geht bei der Beschreibung seines Modells von einer dissoziativen Adsorption des Wasserstoffs auf einem Metallfilm aus. Die daraus folgenden Ableitungen können jedoch unter Berücksichtigung bestimmter Tatsachen (Anzahl der benötigten Plätze) auch auf andere Adsorptions- oder Absorptionssysteme übertragen werden.

3.4.3.1 Berechnung der Anzahl der Teilchen in unterschiedlichen energetischen Zuständen

Beim Öffnen der Ampulle V_p strömt das Gas in das Adsorptionsvolumen V_g :

$$dp_p/dt = k_f (p_g - p_p) \qquad /16/$$

p_p ; p_g = Druck in der Ampulle bzw. im Adsorptionsvolumen

k_f = Geschwindigkeitskonstante des Anströmprozesses

Wenn sich das Gas ideal verhält, kann der Druck ersetzt werden durch die Anzahl der Teilchen N:

$$\frac{dN_p}{dt} = k_f\left(\frac{T_g V_p}{T_p V_g} N_g - N_p\right) \qquad /17/$$

Wenn keine Adsorption sondern nur eine Expansion des Gases stattfindet, folgt:

$$\frac{dN_g}{dt} = -\frac{dN_p}{dt} = -k_f\left(\frac{T_g V_p}{T_p V_g} N_g - N_p\right) \qquad /18/$$

Wenn das Gas adsorbiert wird, müssen zwei zusätzliche Terme betrachtet werden:

$$\frac{dN_g}{dt} = -k_f\left(\frac{T_g V_p}{T_p V_g} N_g - N_p\right) - \vec{k}_1 N_g + \overleftarrow{k}_1 N_1^2 \qquad /19/$$

Die zeitliche Änderung der Zahl der Teilchen

im Zustand 1: $dN_1/dt = 2\vec{k}_1 N_g - 2\overleftarrow{k}_1 N_1^2 - \vec{k}_2 N_1 + \overleftarrow{k}_2 N_2$ /20/

im Zustand 2: $dN_2/dt = \vec{k}_2 N_1 - \overleftarrow{k}_2 N_2$ /21/

Die k_i enthalten noch die Anzahl der verfügbaren Adsorptions-

plätze N_{s1}, Konfigurationsterme sowie die Aktivierungsenergie ΔE. Sie sind ebenso wie die anderen Geschwindigkeitskonstanten.

Für den einfachsten Fall sind sie gegeben durch:

$$\vec{k}_1 = a \frac{RT_g}{V_g} \frac{1}{\sqrt{2\pi m k T_g}} N_{s1}^2 \exp(-\Delta E_{g\rightarrow 1}/RT) \qquad /22/$$

$$\vec{k}_1 = d \exp(-\Delta E_{1\rightarrow g}/RT) \qquad /23/$$

$$\vec{k}_2 = c N_{s2} \exp(-\Delta E_{1\rightarrow 2}/RT) \qquad /24/$$

$$\vec{k}_2 = b N_{s1} \exp(-\Delta E_{2\rightarrow 1}/RT) \qquad /25/$$

a, b, c, d sind konfigurationsabhängige Terme

Unter der Annahme, daß $\Delta E_{1\rightarrow g} \approx \Delta E_{g\rightarrow 1}$ und $\Delta E_{2\rightarrow 1} \approx \Delta E_{1\rightarrow 2}$ können die Rückreaktion $1\rightarrow g$ und $2\rightarrow 1$ vernachlässigt werden. N_{s1} und N_{s2} können in erster Näherung für gute Katalysatoren und für nicht zu hohe Belegungen ($\theta < \theta_{Mono}$) als konstant betrachtet werden.

Unter dieser Annahme vereinfachen sich Gl. /17/ bis /21/:

$$\frac{dN_p}{dt} = k_f \left(\frac{T_g V_p}{T_p V_g} N_g - N_p \right) \qquad /17a/$$

$$\frac{dN_g}{dt} = -k_f \left(\frac{T_g V_p}{T_p V_g} N_g - N_p \right) \qquad /19a/$$

$$dN_1/dt = 2 \vec{k}_1 N_g - \vec{k}_2 N_1 \qquad /20a/$$

$$dN_2/dt = \vec{k}_2 N_1 \qquad /21a/$$

Die Lösung dieser Gleichungen findet man, wenn man folgende experimentelle Befunde kennt:

$$\vec{k}_1 \gg \vec{k}_f > \vec{k}_2 \qquad /26/$$

$$N_p = N_\infty \, e^{-k_f t} \qquad /27/$$

N_g vernachlässigbar klein /28/

Als Ergebnis erhält man die Anzahl der Teilchen im

Zustand 1:

$$N_1 = 2 N_\infty \frac{k_f}{k_f - k_2} \left(e^{-k_2 t} - e^{-k_f t}\right) \qquad /29/$$

Endzustand 2:

$$N_2 = 2 N_\infty \left(1 - \frac{k_f}{k_f - k_2} e^{-k_2 t} + \frac{k_2 t}{k_f - k_2} e^{-k_f t}\right) \qquad /30/$$

Aufgrund der gemachten Näherungen sind die Gleichungen /27-30/ gleichzeitig auch Lösungen des folgenden Differentialgleichungssystems, das nur den Anströmprozeß (1.Ordnung) und die Umlagerung (1.Ordnung) beschreibt:

$$dN_p/dt = -k_f N_p \qquad /31/$$

$$dN_1/dt = 2k_f N_p - k_2 N_1 \qquad /32/$$

$$dN_2/dt = k_2 N_1 \qquad /33/$$

3.4.3.2 Der Temperaturverlauf

Aus der berechneten Zeitabhängigkeit der Teilchenzahl läßt sich nun folgender Temperaturverlauf ermitteln:

$$\frac{d\Delta T}{dt} = \frac{q_1}{N_L 2C}\frac{dN_1}{dt} + \frac{q_2}{N_L 2C}\frac{dN_2}{dt} - \frac{r}{C}\Delta T \qquad /34/$$

Der Faktor 1/2 ist nötig, da N_1 und N_2 auf Atome bezogen sind und die molare Adsorptionswärme auf Moleküle bezogen ist.

dN_1/dt und dN_2/dt erhält man aus Gleichung /29/ und /30/.

Die Lösung der Gleichung /34/ ergibt:

$$\Delta T(t) = \frac{N_\infty k_f}{N_L C(k_f - k_2)}\left[\frac{k_f q_1 - k_2 q_2}{k_f - r/C}\left(e^{-(r/C)t} - e^{-k_f t}\right) + \right.$$

$$\left. + \frac{k_2(q_2 - q_1)}{k_2 - r/C}\left(e^{-(r/C)t} - e^{-k_2 t}\right)\right] \qquad /35/$$

3.4.3.3 Spezialfälle

a) Findet keine Folgereaktion statt, d.h. $k_2 = 0$; $q_1 = q_2$ vereinfacht sich Gl. /35/ zu

$$\Delta T(t) = \frac{N_\infty q_1 k_f}{N_L C(k_f - r/C)}\left(e^{-(r/C)t} - e^{-k_f t}\right)$$

Sie ist erwartungsgemäß identisch mit Gl. /14/.

b) Ist $k_1 < k_f$, so folgt $q_f = 0$

Die Spezialfälle, bei denen die Anströmgeschwindigkeit nicht mehr der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Ad-

sorption ist, müssen gesondert betrachtet werden. Dies gelingt allerdings nicht mehr im Laufe dieser Arbeit.

3.4.3.4 Bestimmung der Parameter der Gleichung /35/

q_2 wird durch Ausplanimetrieren der Kalorimeterkurve bestimmt.

k_f erhält man aus der schnellen Widerstandskinetik.

q_1 wird aus dem Temperaturmaximum berechnet unter der Annahme, daß keine Folgereaktion stattfindet.

k_2 erhält man durch Anfitten der theoretischen Kurve an die Meßwerte, wobei q_1 meist noch etwas variiert werden muß, um eine optimale Kurvenanpassung zu erreichen. q_2 und k_f sollten nicht verändert werden, da diese Werte unabhängig vom Anpassen bestimmt werden können.

4 Berechnung von Adsorptionsenergien nach verschiedenen Modellen (18,19)

Will man die Adsorptionswärme quantitativ analysieren, so steht man vor dem Problem, daß nicht für alle Chemisorptionsbindungen experimentell bestimmte Werte existieren. Geht man von dem konkreten Beispiel der Adsorptionswärme des Kohlendioxids auf Eisen aus, so kann man, um die Adsorptionswärme zu deuten, teilweise auf experimentell bestimmte Daten z. B. auf die Adsorptionswärme von Kohlenmonoxid und Sauerstoff auf Eisen zurückgreifen. Zusätzlich werden noch die nicht bekannten Adsorptionswärmen der Systeme FeC_{ads} und $FeCO_{3ads}$ benötigt.

Hier stellt sich nun Frage auf, ob der Energiegewinn bei der Bildung von Adsorptionsbindungen mit dem bei der Bildung von chemischen Verbindungen verglichen werden kann. Um dies zu klären, sollen nachfolgend einige Modellrechnungen, die in der Literatur (18,19) bei der Diskussion von Chemisorptionswärmen verwendet werden, vorgestellt werden.

Da die Wechselwirkung des Adsorbens mit dem Adsorptiv entweder ionogenen oder kovalenten Charakter besitzen kann, werden bei den Rechnungen für eine grobe Abschätzung der Chemisorptionswärme prinzipiell diese beiden Grenzfälle betrachtet. Die ionogene molare Chemisorptionswärme berechnet sich wie folgt:

$$q = N_L \left[(e_0 \phi - e_0 I) + \frac{e_0^2}{4 r_0} \right] \qquad /36/$$

ϕ = Austrittspotential

I = Ionisierungspotential

r_0 = Ionenradius

Bei der Adsorption von Alkaliatomen auf Metalloberflächen z.B. Na auf W weicht der experimentelle Wert (q_{exp} = 134 kJ/mol; q_{ber} = 128 kJ/mol) nur 5 % vom berechneten ab (20,21).

Jedoch bei vielen auf Metallen adsorbierten Gasen bringt diese Rechnung völlig unbrauchbare Ergebnisse. Für solche Systeme werden wesentlich bessere Resultate erzielt, wenn die Adsorptionswärme nach dem Modell für kovalente Bindungen bestimmt wird.

Die Adsorptionswärme ergibt sich für das Beispiel Metall-Wasserstoff aus:

$$q = 2 E_{MeH} - E_{H-H} \qquad /37/$$

E_{MeH} = Bindungsenergie Metall-Wasserstoff
E_{H-H} = Bindungsenergie Wasserstoff-Wasserstoff

Die Bindungsenergie E_{MeH} läßt sich nach Pauling (22,23) abschätzen:

$$E_{MeH} = 0{,}5\ (E_{Me-Me} + E_{H-H}) + 96.39\ (X_{Me} - X_H)^2 \qquad /38/$$

X ist die Elektronegativität. Sie wird von Eley (24,25) und Stevenson (26) unterschiedlich berechnet, infolgedessen weichen die ermittelten Werte für die Adsorptionswärme voneinander ab. E_{Me-Me} läßt sich aus der Sublimationswärme $\Delta_s U$ der Metalle ermitteln. Die E_{Me-Me} beträgt entsprechend der erstnächsten Nachbarn des Metalls bei einem kubisch flächenzentriertem Metall:

$$E_{Me-Me} = \frac{2}{12} \Delta_s U \qquad /39/$$

Aus Gl. /37/ und /38/ folgt für die Adsorptionswärme:

$$q = E_{Me-Me} + 192{,}78\ (X_{Me} - X_H)^2 \qquad /40/$$

Zwei Beispiele sollen experimentelle und theoretische Werte für die Adsorptionswärme gegenüberstellen:

	q_{exp}	q_{El}	q_{Stev}	
Fe/H_2	100,0(15)	79.6	134,1	kJ/mol
Mn/H_2	71,2(18)	57,8	159,2	kJ/mol

Im ersten Beispiel stimmt der experimentell gewonnnene Wert gut mit dem von Stevenson erhaltenen überein, im zweiten Fall mit dem von Eley. Es steht jedoch fest, daß die theoretisch berechneten Werte bei weitem nicht gut genug sind, um notfalls fehlende experimentelle Werte ersetzen zu können.

Bei beiden Modellen wird davon ausgegangen, daß die Metall-Metall-Bindung bei der Chemisorption nicht gebrochen wird. Für die Richtigkeit dieser Annahme gibt es auch Beispiele aus der Praxis:

$$W(g) + 3/2\ O_2\ (g) \longrightarrow WO_3(g)$$

ΔH_{WO_3} = -808 kJ/mol (27)

q_{WO_3} = -812 kJ/mol (18)

$$Ni(g) + 4\ CO\ (g) \longrightarrow Ni(CO)_4\ (g)$$

$1/4\ \Delta H_{Ni(CO)_4}$ = -146,6 kJ/mol (27)

$q_{Ni(CO)_{ads}}$ = -117,3 kJ/mol (15)

Die Übereinstimmung von ΔH und q legt den Schluß nahe, daß bei

der Chemisorption zumindestens bei den betrachteten Fällen Metallatome als isolierte Einheiten reagieren, ohne dabei die Metall-Metall-Bindung zu lösen.

Trifft dies für alle Chemisorptionssysteme zu, so dürfen beim Erstellen von Energiebilanzen für Chemisorptionsprozesse Bildungsenergien von chemischen Verbindungen statt den Adsorptionswärmen nur dann eingesetzt werden,wenn diese um die Metall-Metall-Bindungsenergie, die aus der Sublimationsenergie berechenbar ist, korrigiert worden sind.

Es ist allerdings noch zu wenig geprüft, ob prinzipiell bei Chemisorptionsprozessen alle Metall-Metall-Bindungen erhalten bleiben. Ein Gegenbeispiel hierfür ist der Vergleich von ΔH von Eisenoxid mit der Adsorptionswärme von adsorbiertem Sauerstoff auf Eisen.

$Fe(s) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow FeO(s)$

$\Delta H_{FeO} = -264$ kJ/mol

$q_{FeO} = -240$ kJ/mol (Kap. 5.1)

Hierbei stimmt die Bildungsenergie von Eisenoxid mit der Adsorptionswärme von Sauerstoff auf Eisen nahezu überein.

5 Meßergebnisse

Vorbemerkungen

Die Messungen werden in den in Kap. 2.2; 2.3 beschriebenen UHV-Pumpständen durchgeführt. Die Meßergebnisse, die an dem in Ganzglasbauweise errichteten UHV-Pumpstand erhalten werden, lassen sich am Glas/Metall-UHV-Pumpstand reproduzieren. Jede Messung erfolgt mindestens zweimal, wobei die Versuchsbedingungen meist etwas variiert werden. Bei den Darstellungen wird jeweils diejenige Messung beschrieben, die die meisten Informationen enthält.

Bei allen Messungen ist ^1N als die Zahl undissoziierter Gasmoleküle, die vom Film sorbiert werden, definiert. Bei der Ermittlung von ^1N bleiben etwaige Produkte, die aus Zerfalls- oder Bildungsreaktionen entstanden sind, unberücksichtigt.

Um bei mehreren Messungen das Widerstandsverhalten von Filmen unterschiedlichen Ausgangswiderstandes vergleichen zu können, wird die Widerstandsänderung als relative Änderung $\Delta R/R_0$ angegeben. Diese wird auf den jeweiligen Ausgangswiderstand R_0 bezogen, der sich nach dem Tempern der Filme und dem Einkühlen der Kalorimeterzelle auf die Meßtemperatur abzüglich der Zuleitungswiderstände einstellt.

Die Ursache für die Tatsache, daß bei der Auftragung $\Delta R/R_0$ gegen ^1N die Meßkurve nicht im Ursprung des Koordinatenabschnittes startet, sondern die Abszisse schneidet, liegt darin, daß ein Teil der Molekeln der ersten Gaszugabe den Film nicht er-

reicht, sondern bereits an den Glaswänden der Zuleitungsrohre adsorbiert wird. Soweit der Widerstandsverlauf linear von der Belegung abhängt, kann jedoch die Anzahl der am Eisenfilm adsorbierten Gasmoleküle aus dem Widerstandswert errechnet werden. Damit können die Abszissenwerte korrigiert werden, so daß alle Kurven im Ursprung beginnen.

Für die Berechnung der Anzahl der adsorbierten Teilchen, die eine Monolage bilden, wird die Anzahl der maximal adsorbierbaren Kohlenmonoxid-Moleküle, sie beträgt bei den verwendeten Filmen 14×10^{14} Moleküle CO/cm^2, herangezogen. Sie ist in geringem Maß vom Rauhigkeitsfaktor abhängig. Dieser ist bei dickeren Filmen etwas größer als bei dünneren. Er wird von der Aufdampftemperatur des Eisenfilms beeinflußt.

Die Bildungsenergien sowie die Bildungsinkremente sind, soweit nicht ausdrücklich anderweitig angegeben, alle dem Handbook of Chemistry and Physics (28) entnommen.

5.1 Sorption von Sauerstoff auf Eisenfilmen bei 273 K

Bereits Wedler bestimmte mit der von ihm entwickelten Kalorimeterzelle die Adsorptionswärme des Sauerstoffs auf Eisenfilmen bei 273 K (29). Die Auswertung der Kalorimeterkurven zur Bestimmung der Adsorptionswärmen erfolgte nach Gleichung /14/. Die Kalorimeterzelle wurde im Laufe der Jahre von seinen Mitarbeitern (8,9,10) noch modifiziert, um

1. noch empfindlichere Messungen durchführen und
2. durch den Aufbau bedingte Meßfehler und Störungen ausschließen zu können.

Spätestens seit dem Umbau der Kalorimeterzelle durch Pluntke (8) und den von ihm durchgeführten kalorimetrischen Messungen weiß man, daß es Adsorptionssysteme gibt, bei denen die Abkühlungskurve nicht der Newtonschen Abkühlungskurve entspricht. Bei diesen Systemen folgt dem eigentlichen Adsorptionsschritt ein weiterer exothermer oder endothermer Vorgang.

Die Sorptionswärme des Sauerstoffs wird für die Aufstellung einer Energiebilanz, die den teilweisen oder vollständigen Zerfall des Kohlendioxids (Kap. 5.3) auf dünnen Eisenfilmen beschreibt, benötigt. Hierfür ist nicht die Eisen-Sauerstoff-Bildungsenergie eines möglichen Zwischenzustandes, sondern die des energetisch günstigsten Endzustandes nötig.

Es wird deshalb untersucht, ob besonders bei sehr kleinen Sauerstoff-Belegungen, die den bei Kohlendioxid-Messungen auftretenden Belegungen vergleichbar sind, exotherme Folgereaktionen beobachtet werden können. Die heutzutage wesentlich empfindlicheren Meßgeräte erlauben es, Temperaturänderungen von 10^{-6} grd genauestens registrieren zu können. Die Sauerstoffdosis beträgt deshalb im Mittel $1{,}5 \times 10^{14}$ Moleküle O_2/cm^2 pro Gaszugabe.

5.1.1 Anzahl der sorbierten Moleküle Sauerstoff

Für jede Versuchsreihe steht nur eine begrenzte Anzahl von Sauerstoffampullen zur Verfügung. Da Wert auf kleine Gaszugaben gelegt wird, kann keine Sättigung des Eisenfilms mit Sauerstoff, sie liegt bei 200×10^{14} Molekülen O_2/cm^2 (29), erreicht werden. Es werden maximal 32×10^{14} Moleküle O_2/cm^2 zugegeben.

Da Sauerstoff dissoziativ adsorbiert wird und somit zwei Plätze pro Molekül besetzt werden, ist bei einer Belegung von ungefähr 7×10^{14} Molekülen O_2/cm^2 eine Monolage aufgebaut. Bei 200×10^{14} Molekülen O_2/cm^2 kann sich die Wechselwirkung des Sauerstoffs nicht nur auf die Atome der Filmoberfläche beschränken, sondern muß mehrere Atomlagen einbeziehen.

5.1.2 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Belegung

Die Sorptionskinetik entspricht bis zu einer Belegung von 7×10^{14} Molekülen O_2/cm^2 der Anströmkinetik mit einer Geschwindigkeitskonstanten von $k_f = 0{,}37\ s^{-1}$ (Abb. 8). Von dieser Belegung an, die einer Monolage entspricht, nimmt die Sorptionsgeschwindigkeit mit zunehmender Sauerstoffaufnahme ab. Die Ursache hierfür könnte in einem Übergang von der Oberflächenadsorption in eine Diffusion des Sauerstoffes in die darunterliegenden Atomschichten, die durch eine zeitliche Verzögerung deutlich wird, liegen.

Der Zeitbedarf der Sorption wird zunehmend größer, so daß die Geschwindigkeitskonstante bei einer Belegung von 32×10^{14} Molekülen O_2/cm^2 nur noch $0{,}27\ s^{-1}$ beträgt. Bei noch größeren Belegungen (29) zeigt sich eine noch merkbarere Abnahme in der Sorptionsgeschwindigkeit.

5.1.3 Gleichgewichtsdruck in Abhängigkeit von der Belegung

Abb. 9 zeigt den am Ionisationsmanometer abgelesenen Druck als Funktion der Belegung. Der Druck steigt bis zu einer Gaszugabe

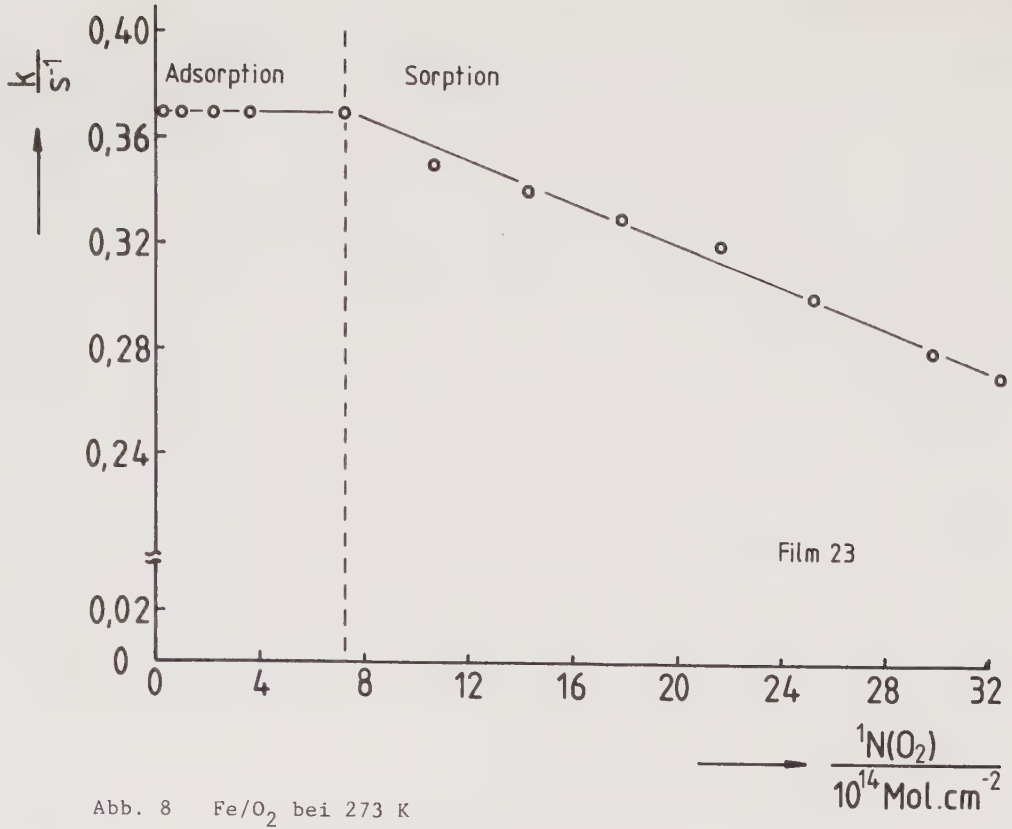


Abb. 8 Fe/O_2 bei 273 K

Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Belegung

von insgesamt $7x10^{14}$ Molekülen O_2/cm^2 leicht an, bildet von dieser Belegung an ein leicht ansteigendes Plateau aus und bleibt ab einer Belegung von $21x10^{14}$ Molekülen O_2/cm^2 konstant.

Austrittspotentialmessungen (30), die ebenfalls an polykristallinen Eisenfilmen durchgeführt wurden, zeigen bis zu einer Belegung von $7x10^{14}$ Molekülen O_2/cm^2 eine Zunahme des Austrittspotentials, bei weiteren Gaszugaben eine Abnahme.

Sowohl Austrittspotential- als auch Gleichgewichtsdruckmessungen weisen bei Erreichen einer Monolage veränderte Sorptionseffekte auf. Gleichzeitig nimmt bei dieser Belegung die Geschwindigkeitskonstante deutlich ab. Eine mögliche Ursache für das beschriebene Verhalten könnte in einem Übergang von der Adsorption in die Sorption gesehen werden. Der sich anschließende Prozeß könnte einen Zwischenzustand zwischen der Chemisorption und der Eisenoxidbildung darstellen.

Auch bei Einkristallmessungen (31) wird zwischen der Chemisorption des Sauerstoffs und der Bildung des Eisenoxids eine Zwischenstufe beobachtet. Diese äußert sich unter anderem im Verschwinden der LEED-Reflexe. Verantwortlich hierfür wird eine Einlagerung des Sauerstoffs in die Oberflächenatome und eine dadurch bedingte Rekonstruktion der Oberfläche, die sich auch in einer Austrittspotentialerniedrigung zeigt, gemacht.

Obwohl sich sowohl aus Druckmessungen als auch aus den Bestimmungen des Austrittspotentials der gleiche Wert für die Monoschichtkapazität ergibt, sollte der Gleichgewichtsdruck doch kritisch betrachtet werden. Es kann möglich sein, daß der bei

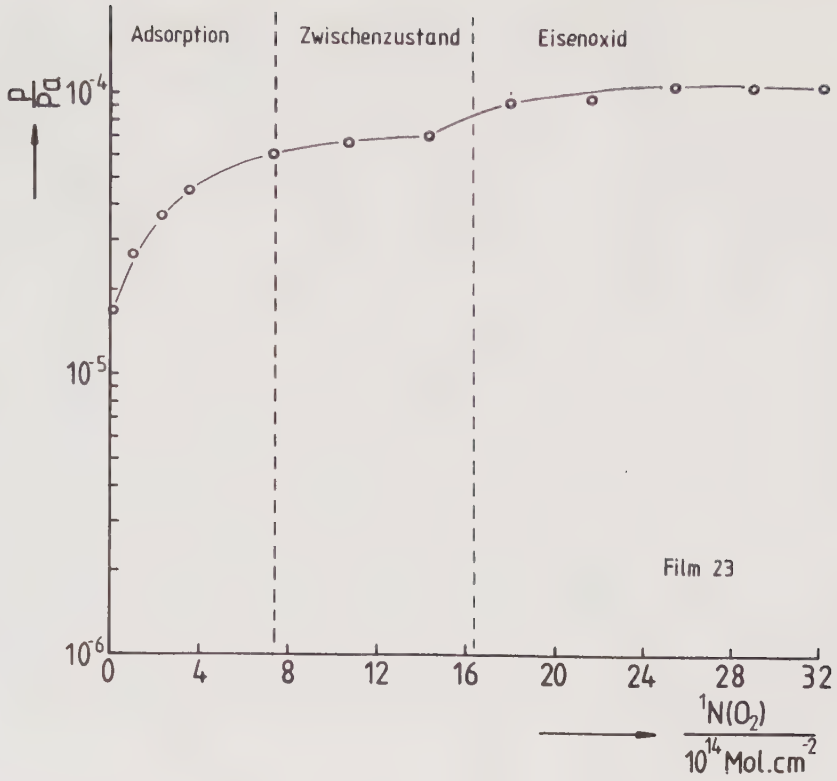


Abb. 9 Fe/O_2 bei 273 K

Abhängigkeit des Gleichgewichtsdruckes von der Belegung

sehr niedrigen Belegungen gemessene Druck, der Gleichgewichtsdruck des Systems Glas-Sauerstoff und nicht des Systems Eisen-Sauerstoff ist.

Der Druck verändert sich beim Übergang von der Chemisorption in die Zwischenstufe nur minimal und nimmt mit der Ausbildung des Eisenoxids einen konstanten Wert von $1{,}1 \times 10^{-4}$ Pa an.

5.1.4 Änderung des Widerstands mit zunehmender Belegung

Die Widerstandsänderung des Eisenfilms nach den einzelnen Sauerstoffzugaben erfolgt sehr schnell und erreicht innerhalb von 25 Sekunden ihren Endwert.

Abb. 10 zeigt den Einfluß der Sauerstoffadsorption auf den Widerstand. Die Ordinate gibt die relative Widerstandsänderung an, die Abszisse ^{1}N, d.h. die durch die Oberfläche des Films dividierte Anzahl zugegebener Sauerstoffmoleküle. Der Widerstand steigt mit zunehmender Belegung zunächst linear an. Ab einer Belegung von 3×10^{14} Molekülen O_2/cm^2 ist die Widerstandsänderung nach wie vor linear abhängig von der Belegung, die Steigung jedoch etwas geringer. Der Knick in der Widerstandskurve erfolgt kurz vor Erreichen einer halben Monolage.Deshalb kann er nicht durch einen Übergang von der Adsorptionsphase in die Sorptionsphase verursacht werden. Von Einkristallmessungen (31) weiß man, daß sich während der Bildung der Chemisorptionsphase verschiedene Adsorbatstrukturen in Abhängigkeit von der Belegung aufbauen. Es ist durchaus möglich daß sich auch auf Eisenfilmen gewisse Adsorbatstrukturen, wenn auch weniger ausgeprägt ausbilden, die sich durch unterschied-

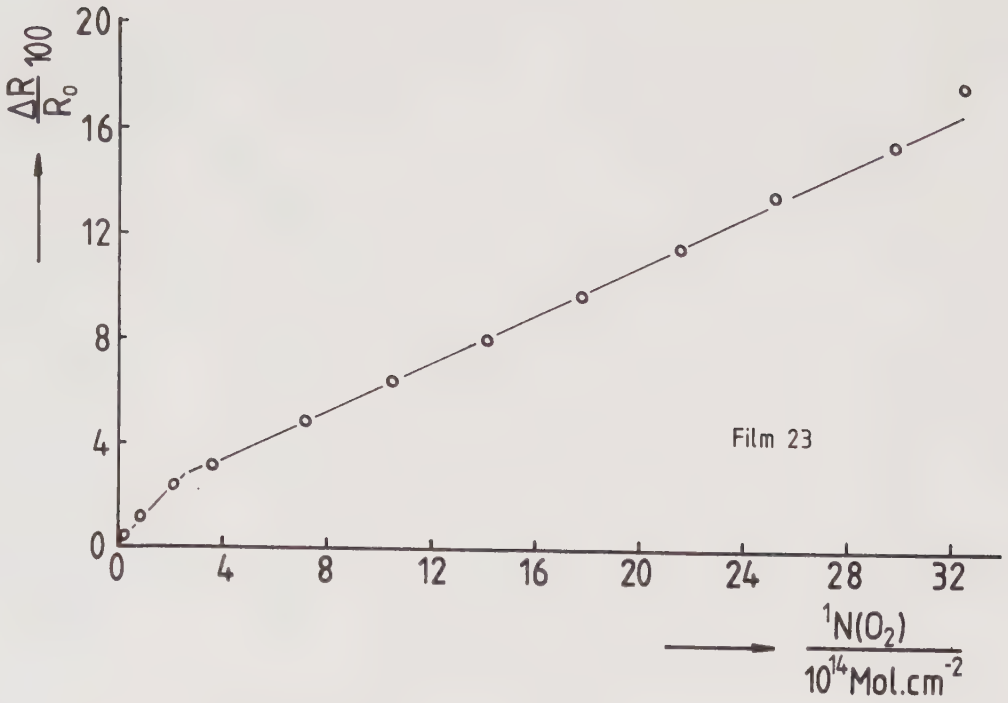


Abb. 10 Fe/O_2 bei 273 K

Abhängigkeit des Widerstandes von der Belegung

liches Widerstandsverhalten kenntlich machen. Diese Annahme wird durch die Beobachtung gestützt, daß adsorbierter Sauerstoff bis zu einer halbmonomolekularen Belegung den Zerfall von CO und CO_2 (Kap. 5.4; 5.5) fördert, bei höherer Belegung jedoch nahezu blockiert. Diese Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß sich die Sauerstoffatome bis zu einer Belegung von $3x10^{14}$ Molekülen O_2/cm^2 anders anordnen als bei höheren Belegungen.

5.1.5 Die differentielle Adsorptionswärme des Sauerstoffes

Abb. 11 gibt die Orginalschreiberkurve der 4. Sauerstoffzugabe wieder. Abb. 12 zeigt die differentielle Adsorptionswärme in Abhängigkeit von der Belegung. Die Adsorptionswärme beträgt innerhalb des beobachteten Belegungsbereichs konstant 480-500 kJ/mol. Dieser Wert ist identisch mit dem von Wedler (29) bestimmten. Die Adsorption des Sauerstoffs erfolgt in einem einzigen wärmeproduzierenden Schritt, dem sich keine weitere exotherme Folgereaktion anschließt. Die bei verhältnismäßig kleinen Gaszugaben erwartete Feinstruktur in Form einer Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Belegung tritt nicht ein.

Sauerstoff wird dissoziativ an Eisen gebunden. Dabei entspricht die Bildungsenergie einer Eisen-Sauerstoff-Bindung 240-250 kJ/mol. Diese Bildungsenergie soll nun mit den Literaturwerten für Eisenoxide verglichen werden.

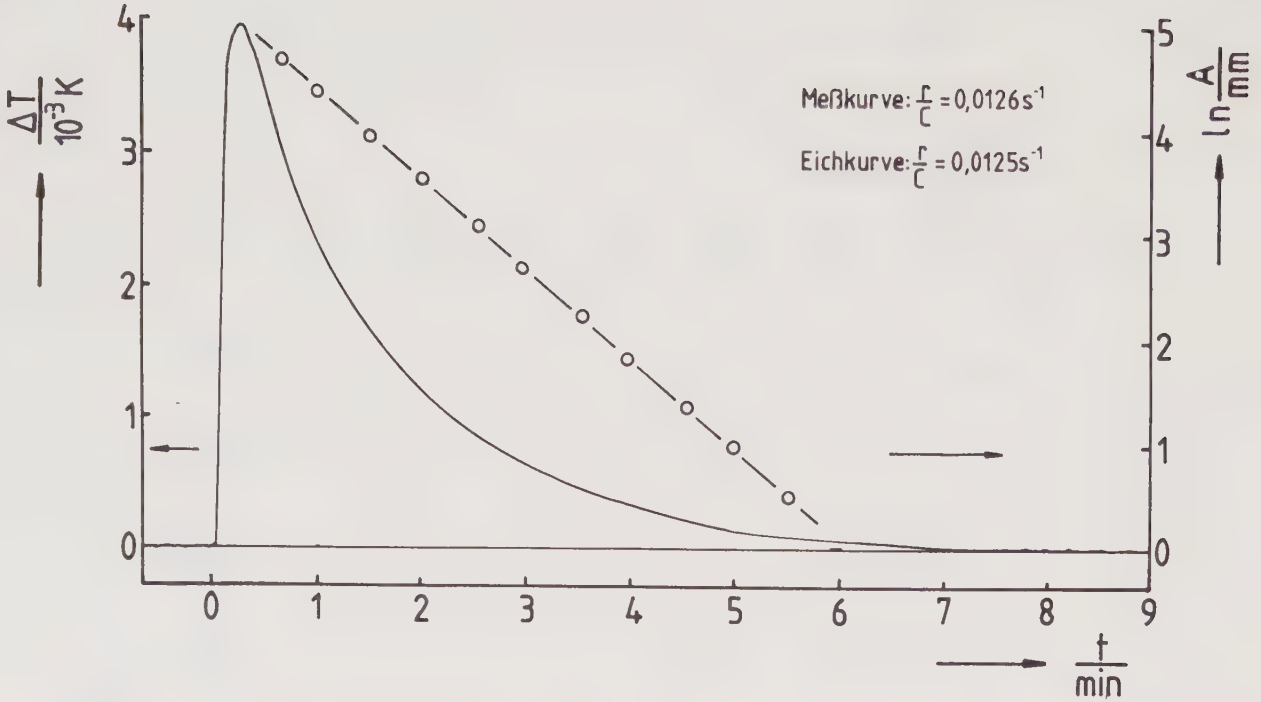


Abb. 11 Fe/O_2 bei 273 K

Wiedergabe der Orginalschreiberkurve der 4. Sauerstoffzugabe

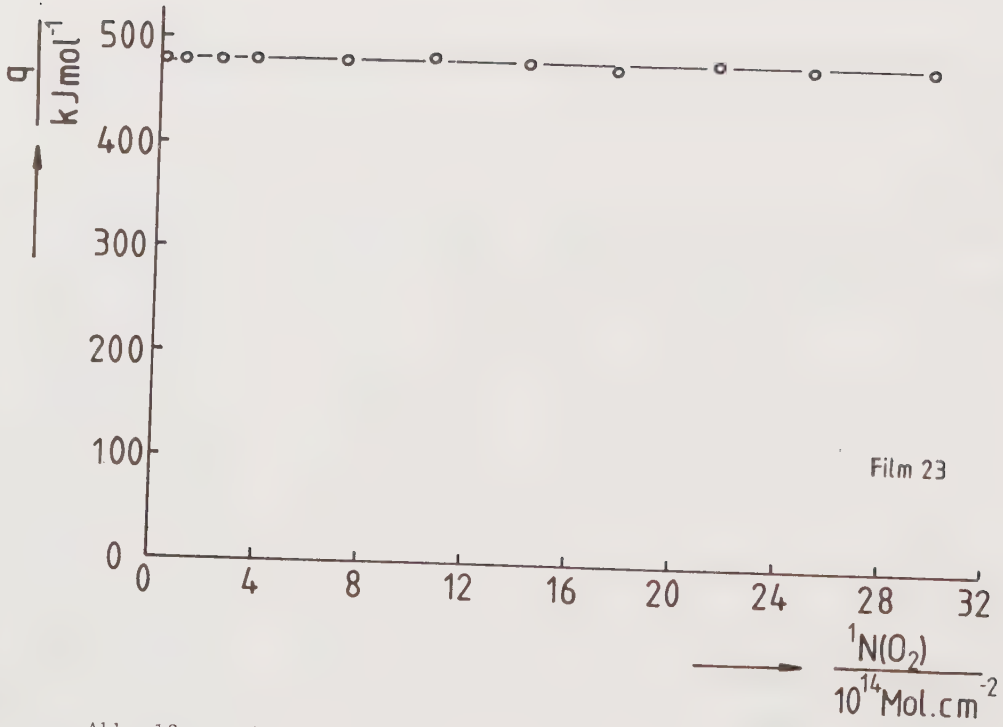


Abb. 12 Fe/O_2 bei 273 K

Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Belegung

Wüstit	$Fe_{0,95}O$	ΔH = - 264 kJ/mol
Magnetit	Fe_3O_4	ΔH = -1118 kJ/mol pro Sauerstoff: - 279 kJ/mol
Hämatit	Fe_2O_3	ΔH = - 824 kJ/mol pro Sauerstoff: - 274 kJ/mol

Der kalorimetrisch bestimmte Wert stimmt am besten mit der Bildungsenergie des Wüstit überein.

5.1.6 Zusammenfassung

Sauerstoff wird auf Eisenfilmen in mehreren Schichten sorbiert. Der Übergang von der monomolekularen in eine höhermolekulare Belegung wird durch veränderte Sorptionseffekte gekennzeichnet. Dies zeigt sich sowohl in einer abnehmenden Sorptionsgeschwindigkeit als auch in einer verringerten Belegungsabhängigkeit des Gleichgewichtsdrucks. Keinen Hinweis hierfür findet man jedoch in der Adsorptionswärme und im Widerstandsverhalten. Der Knick in der Widerstandskurve bei einer etwas geringeren als einer halbmonomolekularen Belegung des Sauerstoffs wird mit dem Auftreten einer neuen Adsorbatstruktur erklärt. Diese Vermutung wird durch die Koadsorptionsmessungen von O_2/CO bzw. CO_2 auf Eisenfilmen gestützt. Bei einer Sauerstoffvorbelegung, die kleiner als die beschriebene ist, wird der Zerfall dieser Moleküle gefördert, bei größerer Vorbelegung, bis zu einer Monoschicht, werden diese nur noch auf den restlichen Plätzen überwiegend molekular adsorbiert.

5.2 Adsorption von Acetylen auf Eisenfilmen bei 273 K

Geht man von der im Kap. 5.3 begründeten Annahme aus, daß Kohlendioxid bei der Adsorption auf Eisenfilmen bei 273 K in seine atomaren Bestandteile zerfällt, so benötigt man, um eine vollständige Energiebilanz aufstellen zu können, die Zerfallswärme des Kohlendioxids, die Adsorptionswärme des Sauerstoffs (Kap. 5.1) sowie die Adsorptionswärme von Kohlenstoff. Die Adsorptionswärme des Kohlenstoffs ist nicht bekannt. Deshalb wird ein Adsorptionssystem gesucht, bei dem das zu adsorbierende, kohlenstoffenthaltende Gas bei der Adsorption auf dem Eisenfilm in seine atomaren Bestandteile zerfällt. Ein dafür geeignetes Gas darf außer Kohlenstoff nur Bestandteile enthalten, deren Adsorptionswärme auf Eisenfilmen bekannt ist. Die Zerfallswärme des Gases ist eine thermodynamische Größe, die aus Literaturtabellen entnommen werden kann.

Das Adsorptionssystem Fe/C_2H_2 wird zur Zeit am hiesigen Institut unter anderem mit Hilfe der Massenspektroskopie (32) untersucht. Aufgrund der in der Gasphase auftretenden Folgeprodukte wird ein Aufbrechen aller Bindungen des Acetylens für möglich gehalten. Die kalorimetrische Untersuchung dieses Adsorptionssystems bietet sich geradezu an, zum einen, um unter Umständen die Adsorptionswärme des Kohlenstoffs zu erhalten, zum anderen als ergänzende Meßmethode für die Interpretation der Wechselwirkung von Acetylen mit Eisenfilmen.

5.2.1 Anzahl der adsorbierten Moleküle Acetylen

Eine Sättigung der Eisenoberfläche mit Acetylenmolekülen tritt

bei 273 K bei einer Belegung von $2,2 \times 10^{14}$ Molekülen C_2H_2/cm^2 Filmoberfläche auf (32). Nur ein kleiner Anteil adsorbierter Acetylenmoleküle, vornehmlich die bei geringer Belegung adsorbierten, werden vermutlich auf dem Eisenfilm vollständig in ihre atomaren Bestandteile zerfallen. Um keine Mischadsorptionswärme von ganz und teilweise zerfallenen Acetylenmolekülen zu erhalten, wird das Gas nur in sehr kleinen Portionen zugegeben. Da die Anzahl der verfügbaren Gasampullen begrenzt ist, wird keine monomolekulare Belegung erreicht. Es werden pro Meßreihe neun Zugaben in der Größenordnung von $1,5 \times 10^{14}$ Molekülen C_2H_2/cm^2 gemacht.

5.2.2 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Belegung

Die Kinetik ändert sich mit zunehmender Belegung nicht, da der geschwindigkeitsbestimmende Schritt nicht der eigentliche Adsorptionsprozeß, sondern die Diffusion des Acetylens zum Eisenfilm ist. Die Geschwindigkeitskonstante k_f beträgt 0,27 s^{-1}.

5.2.3 Gleichgewichtsdruck von Acetylen und Zerfallsprodukten in Abhängigkeit von der Belegung

Acetylen befindet sich im gesamten beobachteten Belegungsbereich nach Erreichen des Gleichgewichts nicht in der Gasphase, d.h. alle zugegebenen Moleküle Acetylen werden sofort adsorbiert und größtenteils fragmentiert. Die Zusammensetzung des Gleichgewichtsdrucks variiert fortwährend mit der Belegung. Da-

raus läßt sich folgern, daß sich auch auf der Filmoberfläche die Zusammensetzung der Fragmente des Acetylens und deren Folgeprodukte verändert. Die Kenntnis von beiden ist wichtig für die Deutung der Adsorptionswärme. Bei einer Belegung von $2{,}5 \times 10^{14}$ Molekülen C_2H_2/cm^2 sieht man bereits Wasserstoff und Methan im Restgasspektrum. Der Partialdruck von Wasserstoff nimmt ab einer Belegung von 6×10^{14} Molekülen C_2H_2/cm^2 , der von Methan bei 8×10^{14} Molekülen C_2H_2/cm^2 deutlich zu. Fast gleichzeitig zeigt sich Ethan im Massenspektrum, auch dessen Konzentration steigt mit zunehmender Belegung an.

Die Ergebnisse der Gasphasenanalyse lassen sich mit den von Pirner (32) erhaltenen gut vergleichen. In der zitierten Arbeit befindet sich eine ausführliche qualitative und quantitative Beschreibung der Gasphasenanalyse.

5.2.4 Änderung des Widerstands mit zunehmender Belegung

Im Laufe jeder Gaszugabe nimmt der Widerstand des Eisenfilms spontan zu und erreicht nach etwa 25 Sekunden einen konstanten Endwert. In Abb. 13 wird die Änderung des Widerstands mit zunehmender Anzahl adsorbierter Moleküle dargestellt. Es werden zwei Abschnitte in der Widerstandskurve deutlich, in denen jeweils die Widerstandsänderungen pro Zugabe proportional zur Anzahl zugegebener Acetylenmoleküle sind. Die Parallelverschiebung, der an zwei unterschiedlichen Eisenfilmen beobachteten Widerstandskurven nach dem Knickpunkt kann auf geringfügig unterschiedliche Filmeigenschaften (Rauhigkeit) zurückgeführt werden. Bei einem Eisenfilm wird der zweite Adsorp-

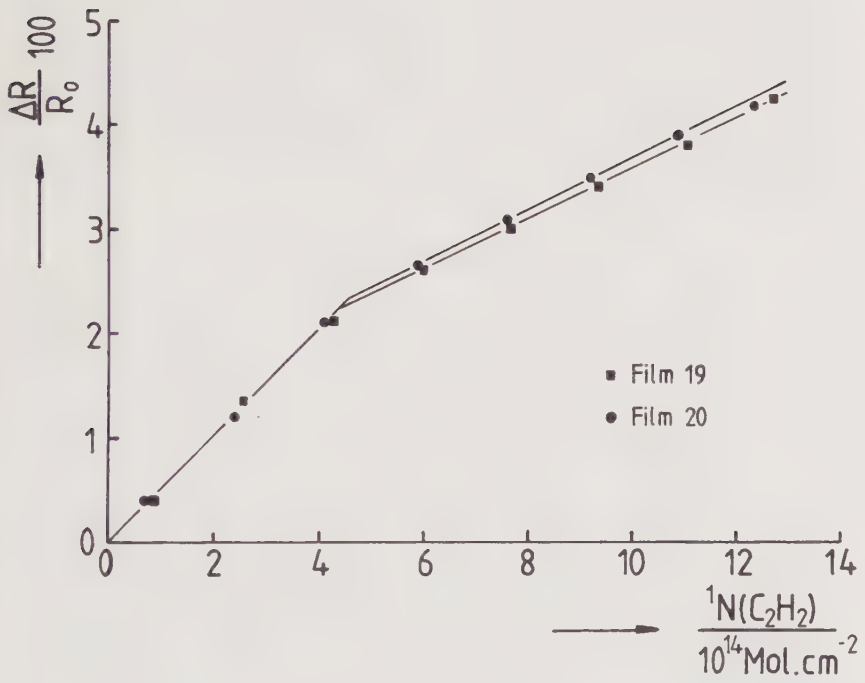


Abb. 13 Fe/C_2H_2 bei 273 K

Abhängigkeit des Widerstandes von der Belegung

tionsabschnitt bei etwas geringerer Belegung als beim anderen erreicht. Der Knick in der Widerstandskurve ist ein typisches Zeichen für das Einsetzen eines Verdrängungsprozesses. Bei dieser Belegung findet man eine deutliche Zunahme des Wasserstoffes im Restgas. Der Wasserstoff verschwindet bei weiterer Acetylenadsorption aufgrund von Verdrängung, Methan- und Ethanbildung von der Filmoberfläche.

5.2.5 Die differentielle Adsorptionswärme des Acetylens

In Abb. 14 ist die Adsorptionswärme des Acetylens in Abhängigkeit von der Anzahl der adsorbierten Moleküle C_2H_2/cm^2 dargestellt. Abb. 14 demonstriert die gute Reproduzierbarkeit der Adsorptionswärmemessungen an zwei verschiedenen Filmen. Die Wärmeentwicklung bei der Adsorption des Acetylens erfolgt während des ganzen aufgezeichneten Belegungsbereichs in einem Schritt, es wird weder ein exothermer noch ein endothermer Folgeprozeß registriert. Die anfänglich beobachtete Adsorptionswärme beträgt 220 kJ/mol. Sie bleibt bis zu einer Belegung von $4x10^{14}$ Molekülen C_2H_2/cm^2 konstant. Bei den folgenden Gaszugaben fällt sie kontinuierlich ab. Sie beträgt bei einer Belegung von $5,9x10^{14}$ Molekülen C_2H_2/cm^2 200 kJ /mol, das sind 10% weniger als bei kleiner Belegung. Die freiwerdende Wärme verringert sich mit fortschreitendem Bedeckungsgrad. Bei der letzten der portionsweise erfolgten Gaszugaben von insgesamt $12,8x10^{14}$ Molekülen C_2H_2/cm^2 berechnet man die Adsorptionswärme zu 170 kJ/mol .

Wenn Acetylen bei kleinen Belegungen in seine atomaren Bestand-

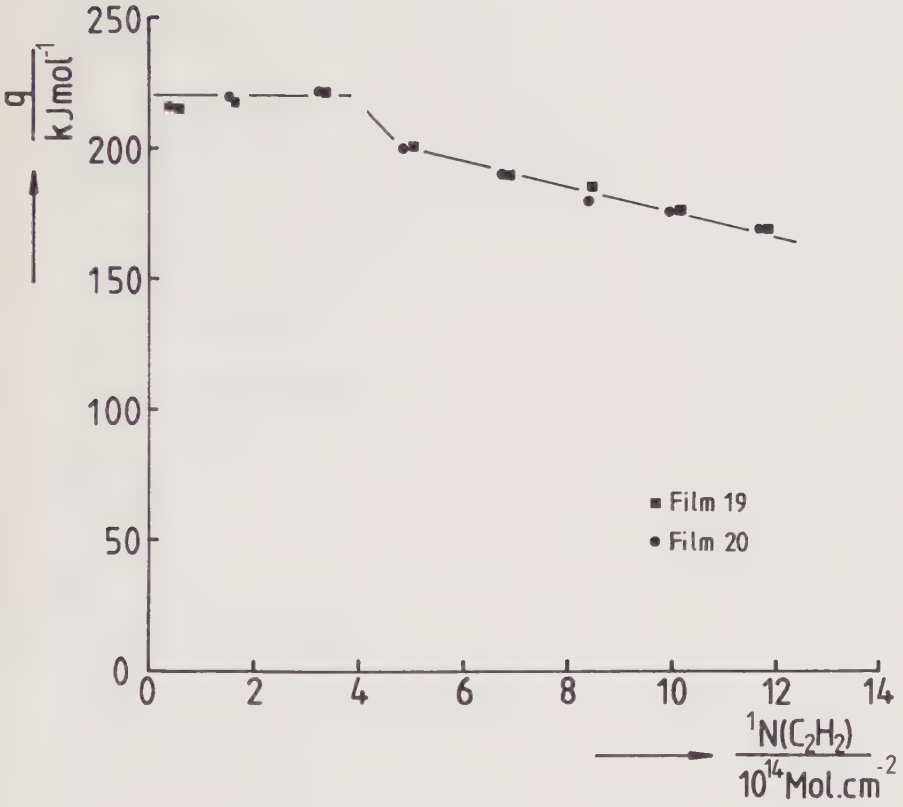


Abb. 14 Fe/C_2H_2 bei 273 K

Änderung der Adsorptionswärme mit der Belegung

teile zerfällt, resultiert daraus für die Bildung einer Eisen-Kohlenstoff-Bindung ein stark endothermer Wert von 53 kJ/mol. Dieser Wert berechnet sich aus der Zerfallswärme des Acetylens (-226 kJ/mol), aus der Adsorptionswärme des Wasserstoffs (-100 kJ/mol) (15) und aus der gemessenen Adsorptionswärme (-220 kJ/mol). Dieser stark endotherme Wert sagt allerdings nichts über die Stärke der dabei entstehenden Eisen-Kohlenstoff-Bindung aus. Diese läßt sich wie folgt ermitteln:

I	$C_2H_2(g) \longrightarrow 2\ C\ (Graphit) + H_2(g)$	ΔH	=-226 kJ/mol
II	$2\ C\ (Graphit) \longrightarrow 2\ C\ (g)$	ΔH	=1430 kJ/mol
III	$H_2\ (g) \longrightarrow 2\ H_{ads}$	q	=-100 kJ/mol
IV	$2\ H_{ads} + 2C_{ads} \longrightarrow C_2H_2(g)$	ΔH	= 220 kJ/mol

Aus I -IV berechnet sich die Bindungsstärke für die Eisen-Kohlenstoff-Bindung zu -662 kJ/mol. Dieser stark exotherme Wert ist ein Hinweis, aber kein Beweis dafür, daß es wirklich zu dieser Bindungsbildung kommt. Hierzu fehlen Vergleichsdaten aus der Literatur. Mittels der bisher vorhandenen thermodynamischen Daten für Eisen-Kohlenstoff-Verbindungen kann nicht geklärt werden, ob es zu einem totalen Zerfall des Acetylens kommt. Es ist auch nicht möglich mit den hier erhaltenen Daten andere auf der Oberfläche entstandene Fragmente zu identifizieren. Der beobachtete geringe Wasserstoffgleichgewichtsdruck spricht jedoch dafür, daß nur sehr wenig Acetylen in seine atomaren Bestandteile zerfällt.

Bei zunehmender Belegung dürfte die Bildungsenergie der aus den Zerfallsprodukten entstehenden Komponenten wie Methan und Ethan, einen nicht zu übersehenden Beitrag zur Adsorptions-

wärme liefern.

Es gelingt bei der Acetylenadsorption weder bei kleinen noch bei großen Belegungen die Adsorptionswärme quantitativ zu analysieren.

5.2.6 Zusammenfassung

Bei der Adsorption von Acetylen auf Eisenfilmen können zwei belegungsabhängige Adsorptionszustände unterschieden werden. Bei einer Belegung von $4x10^{14}$ Molekülen C_2H_2 /cm^2 bleiben alle bei der Adsorption von Acetylen entstandenen Fragmente auf dem Eisenfilm. Es dürfen nur solche Bruchstücke auftreten, deren Gleichgewichtsdruck sehr gering ist, da sie nicht in der Gasphase beobachtet werden können. Deswegen kann auch Acetylen nicht in nennenswertem Umfang molekular adsorbiert sein. Die Widerstandsänderungen und die Adsorptionswärmen sind in diesem Belegungsbereich proportional der Zahl zugegebener Moleküle. Dies könnte ein Hinweis dafür sein, daß Acetylen überwiegend in identische Bruchstücke zerfällt und diese auf energetisch vergleichbaren Adsorptionsplätzen adsorbiert werden.

Bei größeren Belegungen verringert sich die Widerstandsänderung, sie bleibt jedoch von der Belegung abhängig. Die Adsorptionswärme nimmt mit zunehmender Belegung ab. In der Gasphase beobachtet man nacheinander zunehmende Konzentrationen von Wasserstoff, Methan und Ethan. Bisher konnte noch nicht genau geklärt werden, ob die Ursache für die mit größerer Belegung eintretende Veränderung des Verhaltens des Acetylens bei der Adsorption in einem veränderten Fragmentierungsschema, im Aufbau

von veränderten Adsorbatstrukturen oder in der Bildung von Folgeprodukten zu suchen ist.

In der Zwischenzeit durchgeführte AE- und PE-Spektren (33) stehen im Einklang mit der Aussage, daß Acetylen überwiegend nicht in seine atomaren Bestandteile zerfällt. Dort findet man vor allem $(CH)_x$-Spezies. Aus den kalorimetrischen Messungen kann diese Identifizierung bisher nicht vorgenommen werden, weil keine zum Vergleich geeigneten Adsorptionswärmen für $(CH)_x$-Fragmente vorhanden sind.

Das Adsorptionssystem Acetylen auf Eisen hat sich nicht als geeignetes System für die Bestimmung der Adsorptionswärme des Kohlenstoffs bewährt.

5.3 Adsorption von Kohlendioxid auf Eisenfilmen bei verschiedenen Temperaturen

Das Adsorptionssystem Fe/CO_2 wird seit geraumer Zeit am hiesigen Institut schwerpunktmäßig sowohl an Eiseneinkristallen mit verschieden orientierten Flächen als auch an polykristallinen Eisenfilmen mit verschiedenen Meßmethoden ausführlichst untersucht.
Spieß (34) und Behner (35) führten unter Anwendung von LEED, EELS, PES und Austrittspotentialbestimmungen Messungen an Eiseneinkristallen durch.

Dziembaj (36) bestimmte die durch die Adsorption von Kohlendioxid auf Eisenfilmen hervorgerufene Veränderung im Gleichgewichtsdruck, im Widerstand sowie im Austrittspotential. Stephan (37) ergänzte die Ergebnisse durch Desorptionsspektren. Von Pirner (33) sind PE- und AE-Spektren aufgezeichnet worden. Kalorimetrische Messungen wurden bereits von Rau (15) durchgeführt.

Bei der Adsorption von Kohlendioxid an Eiseneinkristallen zeigt sich eine sehr stark ausgeprägte Flächenspezifität sowie ein stark von der Temperatur abhängiges Reaktionsverhalten. Deshalb wird das Verhalten von Kohlendioxid an den verschieden orientierten Einkristallflächen (110), (110) - gestuft sowie (111) im Temperaturbereich von 77 bis 380 K studiert.

Rau bestimmte bei niedriger Belegung die Adsorptionswärme zu 280 kJ/mol bei 273 K. Diese hohe Adsorptionswärme ist seitdem ein viel diskutiertes Thema. Mit der quantitativen Deutung der

Adsorptionswärme hofft man Aufschluß über den Bindungszustand des Kohlendioxids an Eisen zu finden.

Untersuchungen an Einkristallen deuten darauf hin, daß Kohlendioxid bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich gebunden wird. Bei 77 K wird es molekular adsorbiert, bei Temperaturen im Bereich größer 77 K bis 140 K vermutlich als einfach negativ geladenes Kohlendioxid. Bei steigenden Temperaturen (ca. 180 K) zerfällt es in Kohlenmonoxid und Sauerstoff, und bei noch höheren Temperaturen (ca. 380 K) ist ein Zerfall in die atomaren Bestandteile wahrscheinlich.

Kalorimetrische Untersuchungen können nur bei bestimmten Temperaturen, d.h. bei Temperaturen, für die geeignete Temperaturbäder zur Verfügung stehen, erfolgen. Bei den 77 K-Messungen kondensierte das Kohlendioxid größtenteils in den Zuleitungsrohren. Die Messungen bei 178 K bereiteten in Bezug auf die Temperaturkonstanz größte Schwierigkeiten. Der eigentliche Adsorptionsschritt, der durch das Temperaturmaximum der Kalorimeterkurve charakterisiert ist, ergibt konstante Werte für die Adsorptionswärme. Auftretende Folgereaktionen können nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden, da die Kalorimeterkurven wegen der großen Abkühlkonstanten innerhalb 2 bis 3 Minuten ihren Ausgangswert erreichen. Die bereits vorhandenen Meßergebnisse von 273 K werden noch ergänzt.

5.3.1 Anzahl der adsorbierten Moleküle Kohlendioxid bei 178 K und 273 K

Die Anzahl der adsorbierten Moleküle Kohlendioxid bei 178 K beträgt ca. 8×10^{14} Moleküle CO_2 /cm^2. Falls das Kohlendioxid in zwei Bestandteile zerfällt (CO und O) sind dadurch die doppelte Anzahl von Adsorptionsplätzen besetzt. Dies entspricht einer Belegung von 16×10^{14} Teilchen/cm^2. Damit ist eine Monolage aufgebaut.

Bei einer Meßtemperatur von 273 K werden ungefähr 20 % weniger Kohlendioxid-Moleküle adsorbiert. Eine Sättigung des Eisenfilms ist bei einer Gaszugabe von $6{,}5 \times 10^{14}$ Molekülen CO_2 /cm^2 erreicht. Um bei dieser Belegung eine Monolage zu erhalten, muß ein Teil der Kohlendioxid-Moleküle in seine atomaren Bestandteile zerfallen sein.

Bei 273 K können zu der beschriebenen Belegung noch ungefähr 1×10^{14} Moleküle CO_2 /cm^2 zugegeben werden. Sie werden mit einer zeitlichen Verzögerung innerhalb von ca. 2 Stunden adsorbiert. Es gelingt, sowohl dieses als auch das kurz vor Erreichen der Sättigung zugegebene Kohlendioxid als molekulares Kohlendioxid abzupumpen, wobei sich anschließend wieder Kohlendioxid adsorbieren läßt. Die Anzahl der maximal adsorbierbaren Kohlendioxid-Moleküle wird sehr stark durch geringste Verunreinigungen auf dem Eisenfilm beeinflußt, wobei dieses Problem bei 178 K noch größer ist als bei 273 K.

5.3.2 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Belegung bei 178 K und 273 K

Die Geschwindigkeitskonstante der Adsorption beträgt bei einer Meßtemperatur von 178 K bis zu einer Belegung von 80 % der Monolage 0,20 s^{-1}. Dieser Wert entspricht nicht mehr der Anströmkinetik. Nähert sich die Belegung der Sättigung, so tritt bei der Adsorption des Kohlendioxids eine so starke Verzögerung auf, daß die Geschwindigkeitskonstante nicht mehr genau bestimmt werden kann. Die bei dieser Meßtemperatur beobachtete Geschwindigkeitskonstante von 0,20 s^{-1} spiegelt die eigentliche Adsorptionskinetik wider. Sie ist deutlich langsamer als die Anströmkinetik des Kohlendioxids (0,27 s^{-1}).

Bei einer Meßtemperatur von 273 K wird die Adsorptionsgeschwindigkeit bei kleinen Belegungen durch die Diffusion des Kohlendioxids zum Eisenfilm bestimmt. Sie beträgt bei den ersten beiden Gaszugaben (ca. $3{,}5 \times 10^{14}$ Moleküle CO_2/cm^2) 0,27 s^{-1}. Bereits bei der dritten Zugabe tritt eine leichte, bei der vierten eine starke Verzögerung in der Adsorptionsgeschwindigkeit auf. Die Geschwindigkeitskonstante des Folgeprozesses errechnet sich zu 0.006 s^{-1}.

Aus den bei verschiedenen Temperaturen auftretenden unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten resultiert, daß die Adsorption des Kohlendioxids ein aktivierter Prozeß ist.

5.3.3 Gleichgewichtsdruck in Abhängigkeit von der Belegung bei 178 K und 273 K

Bei einer Meßtemperatur von 178 K steigt der Gesamtdruck mit zunehmender Belegung langsam an und zeigt bei Erreichen der Monolage einen deutlichen Sprung.

Im Massenspektrum sieht man bis zu einer Belegung von ungefähr 3×10^{14} Molekülen CO_2 /cm^2 nur Kohlenmonoxid, nach einer weiteren Gaszugabe sieht man minimale Mengen Kohlendioxid neben dem dominierenden Kohlenmonoxid-Peak, bei Erreichen der Monoschicht steigt der Kohlendioxid-Peak an, dies ist jedoch auch auf nicht vollständig adsorbiertes Kohlendioxid zurückzuführen. Bei dieser Aussage ist bereits berücksichtigt, daß Kohlendioxid an der heißen Kathode des Massenspektrometers sehr schnell zerfällt.

Abb. 15 zeigt den Gesamtdruck in Abhängigkeit von der Belegung gemessen sowohl bei 178 K als auch bei 273 K. Man erkennt, daß bei einer Meßtemperatur von 273 K der Gesamtdruck etwas höher liegt als bei 178 K. Ansonsten zeigen beide Kurven einen ähnlichen Verlauf. Auch die Partialdruckanalysen sind vergleichbar, wobei allerdings bei 273 K Kohlendioxid schon bei niedrigerer Belegung auftritt.

Aus der Partialdruckanalyse kann man folgern, daß sich bei kleiner Belegung überwiegend Kohlenmonoxid bzw. Zerfallsprodukte auf dem Eisenfilm befinden. Kohlendioxid wird erst bei größerer Belegung molekular adsorbiert.

Zusätzliche Informationen über die Zusammensetzung auf der

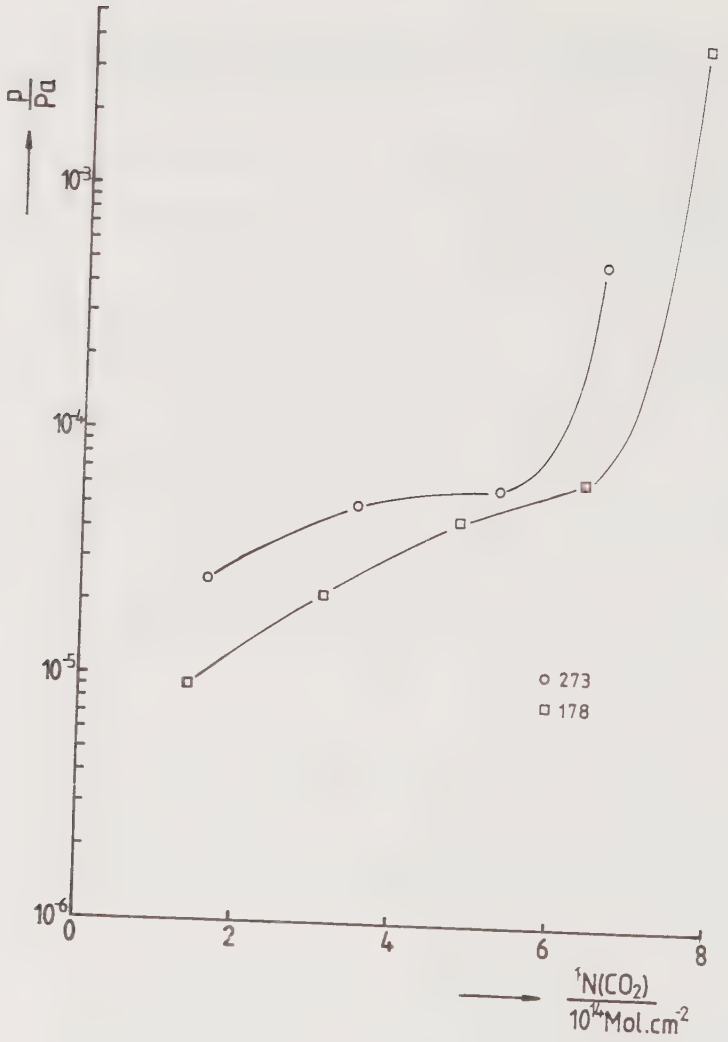


Abb. 15 Fe/CO_2 bei 178 K und 273 K

Abhängigkeit des Gesamtdruckes von der Belegung

Filmoberfläche erzielt man durch Messungen der temperaturprogrammierten thermischen Desorption.

Das erste Desorptionsspektrum wird von einem bei 178 K mit Kohlendioxid gesättigten Eisenfilm aufgenommen. Hierbei zeigt sich bei 240 K ein Kohlendioxid-, bei 395 K ein Kohlenmonoxiddesorptionsmaximum. Das Peakverhältnis von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid (5:1) spiegelt die Konzentrationsverhältnisse an der Filmoberfläche wider. Die Desorptionstemperatur von 240 K weist auf ein sehr locker gebundenes Kohlendioxid-Molekül hin.

Ein weiteres Desorptionsspektrum wird von einem bei 273 K mit $3{,}5 \times 10^{14}$ Molekülen CO_2 /cm^2 belegtem Eisenfilm aufgenommen. Die maximale Aufheiztemperatur beträgt 500 K. Dabei zeigt sich im Massenspektrum während des gesamten Beobachtungsbereichs kein Kohlendioxid- und nur ein minimaler Kohlenmonoxid-Peak. Das Fehlen des Kohlendioxid-Desorptionspeaks wird schon anhand der Gasphasenanalyse erwartet. Das Nichtvorhandensein eines Kohlenmonoxid-Desorptionspeaks läßt sich nur durch einen vollständigen Zerfall des Kohlendioxids in Kohlenstoff und Sauerstoff erklären.

5.3.4 Änderung des Widerstands mit zunehmender Belegung bei 178 K und 273 K

Bei einer Meßtemperatur von 178 K ist die relative Widerstandsänderung proportional der Belegung. Erst in der Nähe der Monoschicht findet man eine geringfügige Verringerung der Widerstandsänderung. Abb. 16 zeigt die gute Reproduzierbarkeit der

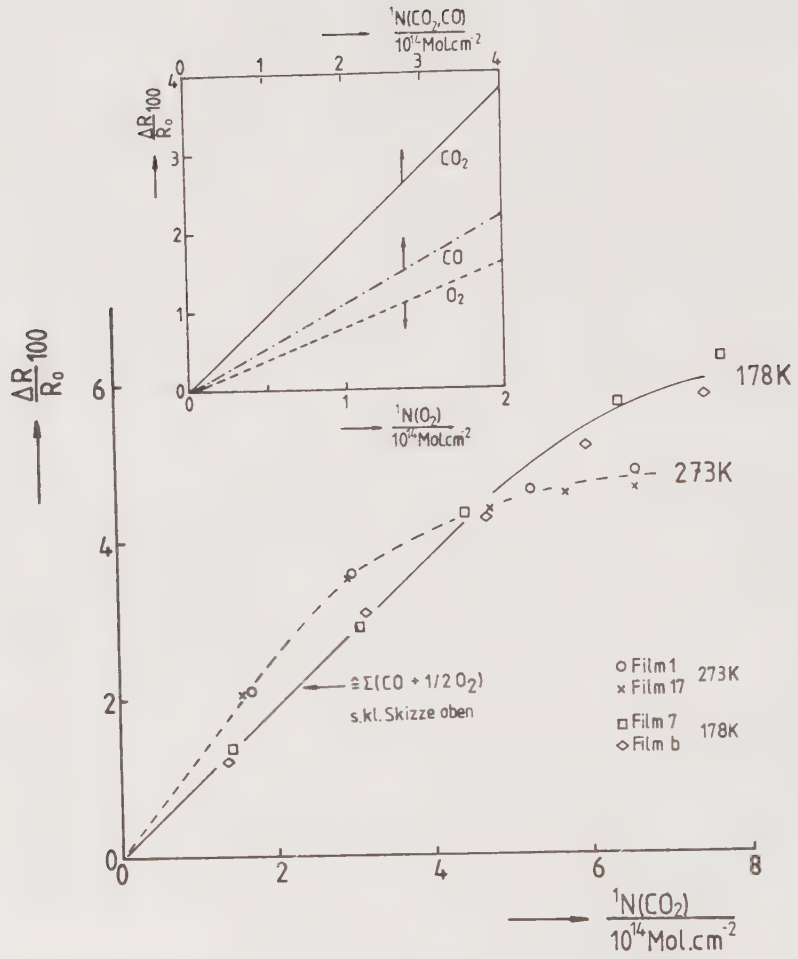


Abb. 16 Fe/CO_2 bei 178 K und 273 K
Relative Widerstandsänderung als Funktion der Belegung

Meßergebnisse. Dies gilt auch bei einer Meßtemperatur von 273 K. Die relative Widerstandsänderung bei 273 K ist bei kleinen Belegungen geringfügig höher als bei 178 K und nimmt von Zugabe zu Zugabe leicht ab, so daß keine Proportionalität zwischen $\Delta R/R_0$ und ^1N mehr besteht. Die Widerstandsänderung erfolgt bei kleinen Belegungen größtenteils spontan, allerdings geht er dabei nicht in einen Endwert über, sondern nimmt die folgenden Minuten noch leicht zu. Mit zunehmender Belegung nimmt der Anteil der langsamen Widerstandsänderung an der gesamten deutlich zu.

Die Widerstandsänderung bei 178 K setzt sich bei kleiner Belegung additiv aus der Widerstandsänderung der reinen Systeme Fe/CO (15) und Fe/O_2 (Kap. 5.1) zusammen. Bei hoher Belegung trägt auch molekular adsorbiertes Kohlendioxid zur Widerstandsänderung bei.

Die Widerstandsänderung bei 273 K ist auf die Adsorption von atomaren Bestandteilen des Kohlendioxids, auf Kohlenmonoxid und Sauerstoff sowie auf molekular adsorbiertes Kohlendioxid zurückzuführen, wobei die Anteile der einzelnen Komponenten von der Belegung abhängig sind.

5.3.5 Die differentielle Adsorptionswärme des Kohlendioxids bei 178 K und 273 K

Die Adsorptionwärme von Kohlendioxid bei einer Meßtemperatur von 178 K beträgt bis zu einer Belegung von $4{,}8 \times 10^{14}$ Molekülen CO_2/cm^2 konstant 140 bis 150 kJ/mol. Die Adsorptionswärme der folgenden Zugaben ist geringer und wegen der zeitlichen Ver-

zögerung der Adsorption nicht mehr genau bestimmbar. Abb. 17 zeigt die Adsorptionswärme in Abhängigkeit von der Belegung. Man erkennt die gute Reproduzierbarkeit.

Bei einer Meßtemperatur von 273 K (Abb. 18) ist die Adsorptionswärme stark belegungsabhängig. Sie nimmt mit zunehmender Anzahl adsorbierter Teilchen laufend ab. Die Adsorptionswärme wird nicht nur durch den eigentlichen Adsorptionsprozeß bestimmt, sondern auch durch einen diesem Schritt folgenden. Dies äußert sich in einer geringeren Abkühlkonstanten der Meßkurve gegenüber der Eichkurve. Deshalb wird die Kalorimeterkurve nach dem von Pluntke entwickelten Folgereaktionsmodell (17) nach Gleichung /35/ ausgewertet. So erhält man in erster Näherung aus der Höhe des Temperaturmaximums (Abb. 19) unter der Annahme, daß kein Folgeprozeß vorliegt, eine Adsorptionswärme von q = 240 kJ/mol. Den besten Fit an die gemessene Kurve erreicht man, wenn q_1 = 234 kJ/mol, q_2 = 278 kJ/mol, $k_f = 0{,}27 s^{-1}$ und $k_2 = 0{,}006 s^{-1}$ ist. Bei der zweiten Kohlendioxidzugabe hat sich die Endadsorptionswärme im Vergleich zur ersten verringert, sie beträgt 249 kJ/mol, für den Zwischenzustand 213 kJ/mol, die Geschwindigkeitskonstanten bleiben unverändert. Die Endadsorptionswärme der dritten Zugabe bestimmt sich zu 192 kJ/mol, die des Zwischenzustandes zu 134 kJ/mol. Bei einer vierten Zugabe erfolgt die Adsorption so langsam, daß die Adsorptionswärme kalorimetrisch nicht mehr sehr genau erfaßt werden kann, sie beträgt ca. 55 kJ/mol. Bei der letzten Zugabe liegt die Adsorptionswärme unter der Meßgrenze des Kalorimeters.

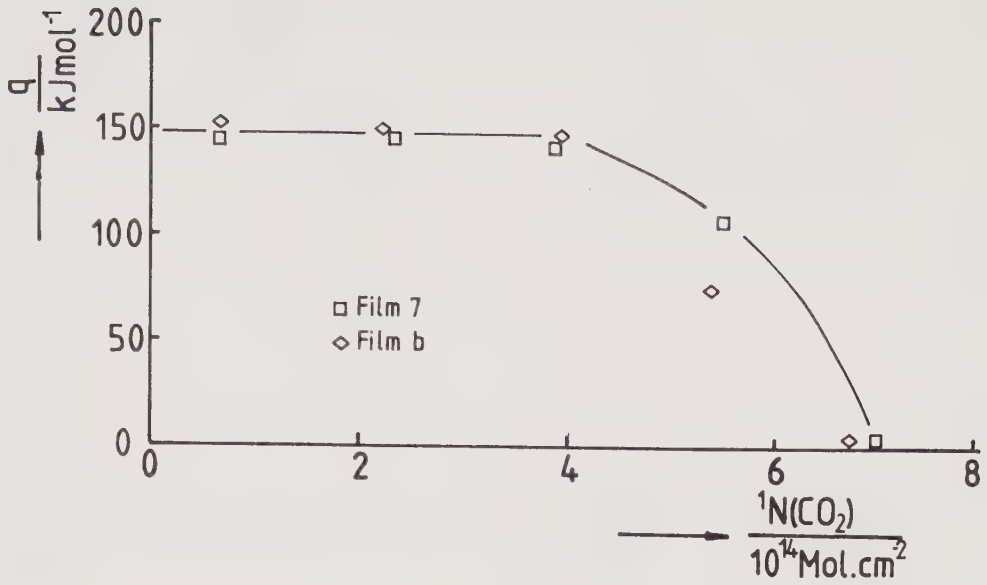


Abb. 17 Fe/CO_2 bei 178 K

Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Belegung

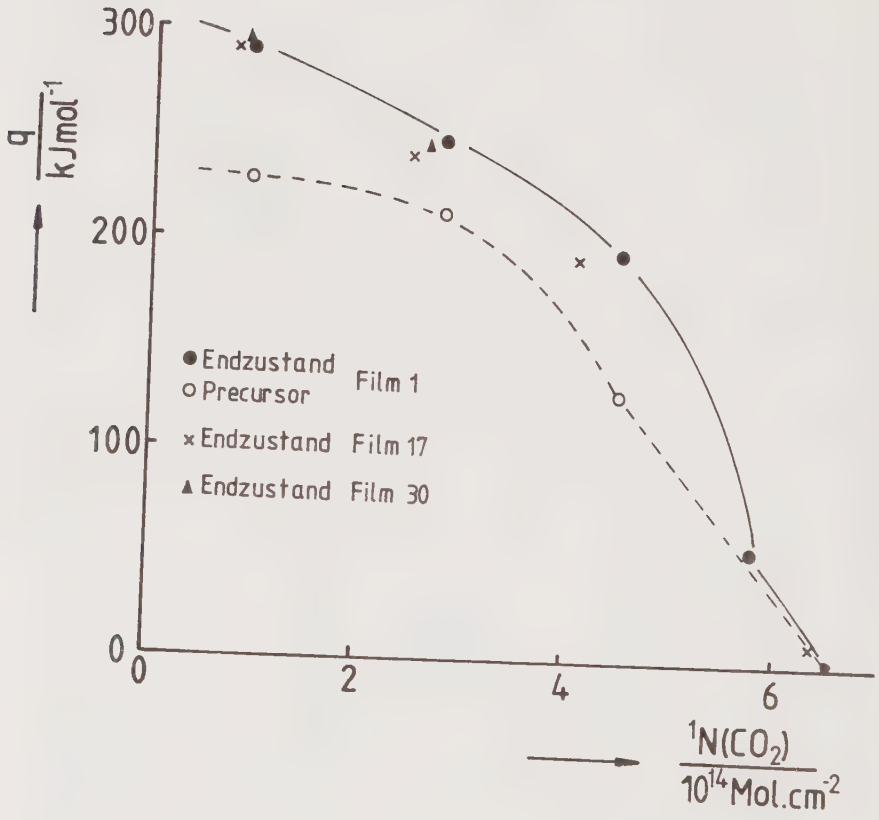


Abb. 18 Fe/CO_2 bei 273 K

Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Belegung

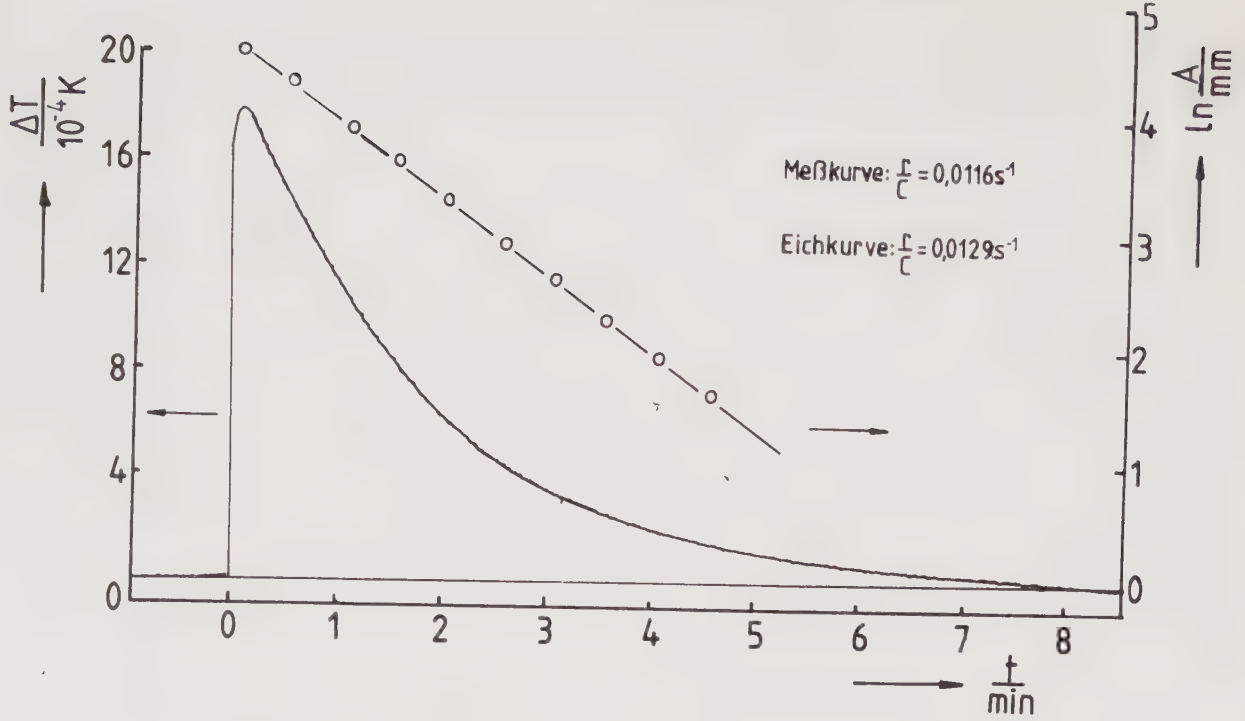


Abb. 19 Fe/CO_2 bei 273 K

Wiedergabe der Orginalschreiberkurve der 1. Kohlendioxidzugabe

Es sei jedoch an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß experimentelle Unzulänglichkeiten (Kap.3.2.2.1) den Wert von k_2 korrekturbedürftig machen. Diese Unzulänglichkeiten konnten behoben werden, es war jedoch zeitlich nicht mehr möglich, die Messungen am System Fe/CO_2 mit der neuen Anordnung zu wiederholen. Die Endadsorptionswärme sowie die Geschwindigkeitskonstante k_f des Anströmprozesses bleiben von einer möglichen Korrektur unbeeinflußt. Lediglich die Adsorptionswärme des Zwischenzustandes könnte etwas geringer ausfallen.

Die bei zunehmender Belegung abnehmende Adsorptionswärme wird darauf zurückgeführt, daß das Kohlendioxid teilweise nur noch bis zum Kohlenmonoxid und Sauerstoff zerfällt, bzw. kurz vor der Sättigung molekular adsorbiert wird. Diese Annahme steht auch in Einklang mit den Partialdruck- und den Widerstandsmessungen.

Die Adsorption und der Zerfall des Kohlendioxids in Kohlenmonoxid und Sauerstoff läßt sich durch folgende Gleichungen beschreiben:

I	$CO_2 \longrightarrow CO + 1/2\ O_2$	$\Delta H =$	+289 kJ/mol
II	$CO \longrightarrow CO_{ads}$	$q =$	-200 kJ/mol (15)
III	$1/2\ O_2 \longrightarrow O_{ads}$	$q =$	-240 kJ/mol

I + II + III $\quad CO_2 \longrightarrow CO_{ads} + O_{ads}$ $\quad q = -159$ kJ/mol

Bei 178 K wird eine Adsorptionswärme von 140 bis 150 kJ/mol frei. Sie kann mit dem vorhergehend beschriebenen Reaktionsablauf erklärt werden.

Die Adsorption und der Zerfall des Kohlendioxids in seine atomaren Bestandteile wird durch folgende Gleichungen beschrieben:

I	$CO_2(g)$	$\longrightarrow$ C(Graphit) + $O_2(g)$	ΔH = + 393 kJ/mol
II	C(Graphit)	$\longrightarrow$ C_{ads}	q = ?
III	$O_2(g)$	$\longrightarrow$ 2 O_{ads}	q = - 480 kJ/mol

Aus der Differenz, der aus diesen Reaktionen freiwerdenden Energie und der Adsorptionswärme von 278 kJ/mol bei 273 K berechnet sich die Adsorptionswärme des Kohlenstoffs zu $q(C_{ads})$ = - 191 kJ/mol.

Die Adsorptionswärme vom Kohlenstoff wird einigen Literaturwerten gegenübergestellt.

ΔH (Fe_3C) = +25 kJ/mol
Lösungswärme von Kohlenstoff -100 kJ/mol (38)
$q(C_{ads})$ = -125 kJ/mol (39)

Der letztgenannte Wert wurde, aus der von Steinbach und Schütte mit Hilfe der PES bestimmten Rekombinationsenergie von Kohlenmonoxid aus adsorbiertem Kohlenstoff und Sauerstoff mit Hilfe folgender Gleichungen berechnet:

I	CO(g)	$\longrightarrow$ C_{ads} + O_{ads}	q = -254 kJ/mol
II	C(Graphit) + 1/2 $O_2(g)$	$\longrightarrow$ CO(g)	ΔH = -111 kJ/mol
III	O_{ads}	$\longrightarrow$ 1/2 O_2	q = 240 kJ/mol
I + II + III	C(Graphit)	$\longrightarrow$ C_{ads}	q = -125 kJ/mol

Der beim Zerfall des Kohlendioxids berechnete Wert für die Adsorptionswärme des Kohlenstoffs läßt sich am besten mit dem

von Steinbach und Schütte bestimmten Wert vergleichen.

Bisher wurde die Adsorptionswärme nur unter dem Aspekt des teilweisen oder totalen Zerfalls auf Eisen betrachtet. Es besteht jedoch theoretisch die Möglichkeit, daß Kohlendioxid durch Zerfall und Bindungsbildung zu Carbonat reagiert. Deswegen wurde auch für diesen möglichen Prozeß eine Energiebilanz aufgestellt.

$$2\ CO_2(g) \longrightarrow FeCO_{3ads} + CO_{ads}$$

I	$2CO_2(g) \longrightarrow 2C(\text{Graphit}) + 2O_2(g)$	$\Delta H = 786$ kJ/mol
II	$C(\text{Graphit}) + 1/2\ O_2(g) \longrightarrow CO(g)$	$\Delta H = -111$ kJ/mol
III	$CO(g) \longrightarrow CO_{ads}$	$q = -200$ kJ/mol
IV	$C(\text{Graphit}) + 3/2\ O_2(g) \longrightarrow CO_{3ads}$	$q = -747$ kJ/mol

Bei Gl. IV wurde für CO_{3ads} die Bildungsenergie des Eisencarbonats eingesetzt. Da diese jedoch energetisch ungünstiger als die Adsorptionswärme sein kann (Kap. 4), darf nur mit einer gewissen Einschränkung gesagt werden, daß bei einer Carbonatbildung pro adsorbiertem Kohlendioxid 136 kJ/mol frei werden müssen. Dieser Wert ist nicht in Einklang mit der bestimmten Adsorptionswärme bei 273 K zu bringen. Anhand dieser und der bereits vorher beschriebenen Resultate wird deshalb eine Carbonatbildung ausgeschlossen.

5.3.6 Zusammenfassung

Kohlendioxid zerfällt bei 178 K in Kohlenmonoxid und Sauerstoff, bei 273 K bei kleinen Belegungen in seine atomaren Bestandteile. Der Zerfall des Kohlendioxids in Kohlenmonoxid

und Sauerstoff ist ein aktivierter Prozeß, ebenso wie der weitere Zerfall in die atomaren Bestandteile. Die Aktivierungsbarriere wird mit zunehmender Belegung größer. Dies hat zur Folge, daß bei beiden Temperaturen kurz vor Erreichen der Sättigung des Eisenfilmes Kohlendioxid molekular adsorbiert wird. Die zuletzt noch sehr langsam adsorbierten Kohlendioxid-Moleküle verursachen nur noch minimale Widerstandsänderungen, allerdings keine beobachtbare Wärmeentwicklung. Die bei den Messungen erhaltenen Ergebnisse stimmen mit den Aussagen, die Pirner (33) mit Hilfe der PE-Spektren erhalten hat, überein.

5.4 Adsorption von Kohlenmonoxid auf einem mit Sauerstoff vorbelegten Eisenfilm bei 273 K

Die Ergebnisse aus den Messungen Fe/CO_2 von Kap. 5.3 lassen den Schluß zu, daß Kohlendioxid bei der Adsorption auf Eisen in seine atomaren Bestandteile zerfällt. Im Rahmen der über die Richtigkeit der Interpretation der Meßergebnisse geführten Diskussionen stellte sich die Frage, warum nur Kohlendioxid und nicht Kohlenmonoxid zerfällt. Kohlendioxid unterscheidet sich vom Kohlenmonoxid nur durch ein zusätzliches Sauerstoffatom. Sollte dieses eine Katalysatorfunktion für den Kohlenmonoxidzerfall erfüllen, so müßte eine geringe Sauerstoffvorbelegung dieselbe Wirkung zeigen. Monomolekulare Sauerstoffvorbelegungen blockieren die Adsorption des Kohlenmonoxids (30). Deshalb wurde eine Messung mit einer 1/10 monomolekularen Sauerstoffvorbelegung durchgeführt.

5.4.1 Anzahl der adsorbierten Moleküle Sauerstoff und Kohlenmonoxid

Auf einem mit $0{,}7 \times 10^{14}$ Molekülen O_2/cm^2 vorbelegten Eisenfilm werden bei der ersten Zugabe $3{,}0 \times 10^{14}$ Moleküle CO/cm^2 zugegeben. Die Vorbelegung mit Sauerstoff wird so gewählt, daß für die erste Kohlenmonoxidzugabe pro mol Kohlenmonoxid 1/2 mol O_2 bereits auf dem Film vorhanden ist, um mit dem Kohlendioxid vergleichbare Ergebnisse zu erhalten. Es stellte sich allerdings bei der Auswertung der Meßergebnisse heraus, daß nur etwa die Hälfte des Sauerstoffs wirklich am Film und nicht an den Glaszuleitungen adsorbiert war. Somit war die Sauerstoffvorbelegung geringer als beabsichtigt. Auf dem mit Sauerstoff vorbelegtem Eisenfilm wird anschließend Kohlenmonoxid bis zur Sättigung, die bei einer Belegung von 8×10^{14} Molekülen $(O_2 + CO)/cm^2$ erreicht ist, zugegeben.

Die Anzahl der insgesamt adsorbierten Moleküle Kohlenmonoxid und Sauerstoff ist deutlich geringer als bei einer reinen Kohlenmonoxidadsorption. Um bei obiger Belegung eine Monolage auszubilden, müssen pro Kohlenmonoxidmolekül zwei Plätze besetzt werden. Dies ist nur bei seinem Zerfall möglich.

5.4.2 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Belegung

Die Adsorptionsgeschwindigkeit ist durch die Anströmgeschwindigkeit des Kohlenmonoxids bestimmt. Sie beträgt $0{,}35\ s^{-1}$. Die Geschwindigkeitskonstante der Folgereaktion, die durch Anfitten der Kalorimeterkurve erhalten wird, beträgt $0{,}015\ s^{-1}$.

5.4.3 Gleichgewichtsdruck in Abhängigkeit von der Belegung

Der Gesamtdruck als Funktion der Belegung nimmt bei einem mit Sauerstoff vorbelegten Eisenfilm bei der Adsorption von Kohlenmonoxid wesentlich schneller zu als bei einem reinen Eisenfilm. Im Massenspektrum findet man nur Kohlenmonoxid. Kohlendioxid bildet sich nicht.

5.4.4 Änderung des Widerstands mit zunehmender Belegung

Abb. 20 zeigt den Widerstand als Funktion der Belegung. Die Widerstandsänderung, hervorgerufen durch die Sauerstoffadsorption, entspricht den bekannten Werten. Bei der Kohlenmonoxidadsorption zeichnet sich eine merkbar größere Widerstandsänderung pro zugegebenem Molekül gegenüber den üblicherweise beobachteten ab. Dabei ist der Widerstandsverlauf selbst bei kleinen Belegungen nicht linear von der Belegung abhängig. Er erinnert an den bei Kohlendioxid bei 273 K beobachteten, er besitzt dieselbe Krümmung. Außerdem beobachtet man hierbei ebenso wie beim CO_2 eine der schnellen Widerstandsänderung folgende langsame.

Der Widerstandsverlauf wird analog der Kohlendioxidadsorption mit einem bei kleiner Belegung vollständigem Kohlenmonoxid-Zerfall, der bei größeren Belegungen in molekulare Adsorption übergeht, interpretiert.

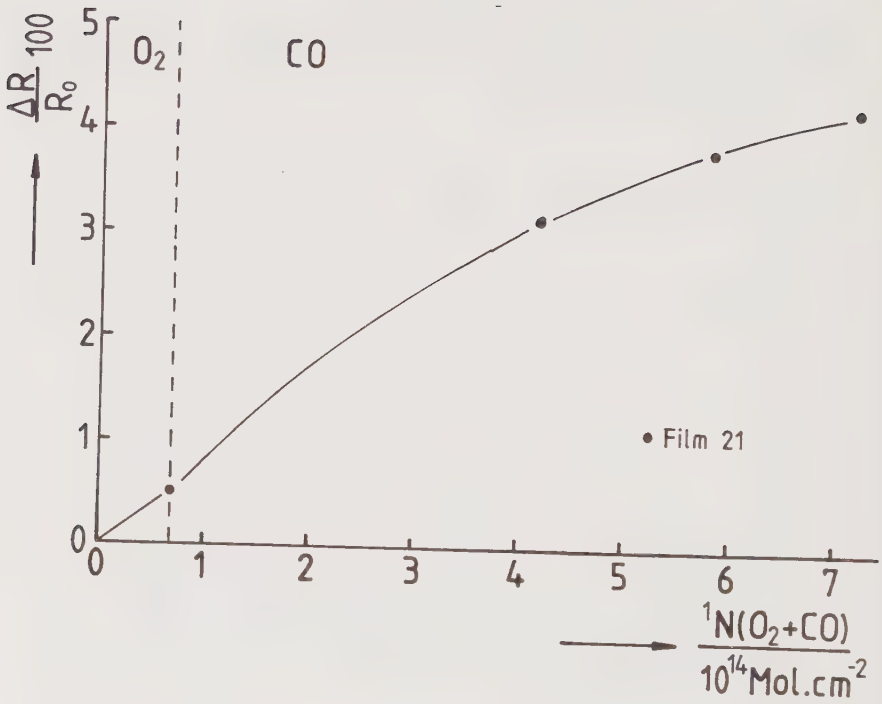


Abb. 20 $Fe/O_2/CO$ bei 273 K

Änderung des Widerstands als Funktion der Belegung

5.4.5 Die differentielle Adsorptionswärme des Sauerstoffs und Kohlenmonoxids

In Abb. 21 sieht man die Adsorptionswärme als Funktion der Belegung. Abb. 22 zeigt die Orginalschreiberkurve bei der ersten Kohlenmonoxid-Zugabe. Bei der Bestimmung der Adsorptionswärme nach dem Folgereaktionsmodell berechnet sich für den Precursor der ersten Kohlenmonoxidzugabe eine Adsorptionswärme von 295 kJ/mol, für den Endzustand von 320 kJ/mol. Dabei beträgt die Geschwindigkeitskonstante der Folgereaktion 0,015 s^{-1}. Die bei kleinen Belegungen beobachtete Adsorptionswärme von Kohlenmonoxid am reinen Eisenfilm beträgt 200kJ/mol (15). Bei der zweiten Zugabe (Abb. 21) nimmt die Endadsorptionswärme um 120 kJ/mol ab, die Adsorptionswärme des Precursors beträgt 185 kJ/mol, und bei der dritten sind die Adsorptionswärmen von Endzustand und Precursor (180 bzw. 175 kJ/mol) nahezu identisch.

Die hohe Adsorptionswärme bei kleinen Belegungen wird auf den Zerfall des Kohlenmonoxids, die mit zunehmender Belegung abnehmende Adsorptionswärme wird auf teilweise auch molekular adsorbiertes Kohlenmonoxid zurückgeführt.

Anhand folgender Gleichungen läßt sich die Adsorptionswärme des Kohlenstoffs ermitteln:

I	$CO(g)$	$\longrightarrow C(Graphit) + 1/2\ O_2(g)$	$\Delta H =$	111 kJ/mol
II	$C(Graphit)$	$\longrightarrow C_{ads}$	$q =$	? kJ/mol
III	$1/2\ O_2(g)$	$\longrightarrow O_{ads}$	$q =$	-240 kJ/mol

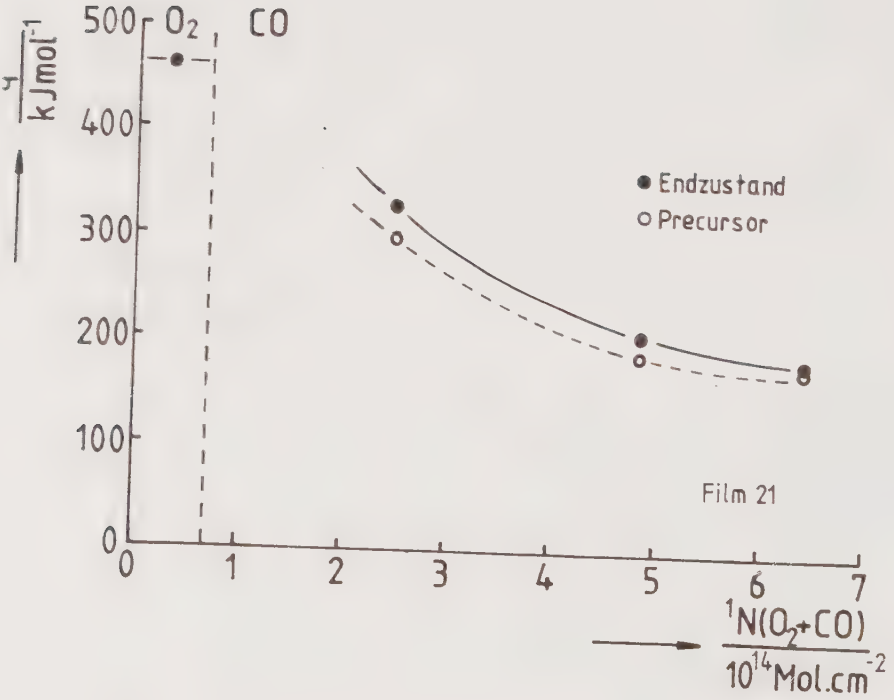


Abb. 21 Fe/O_2/CO bei 273 K

Änderung der Adsorptionswärme als Funktion der Belegung

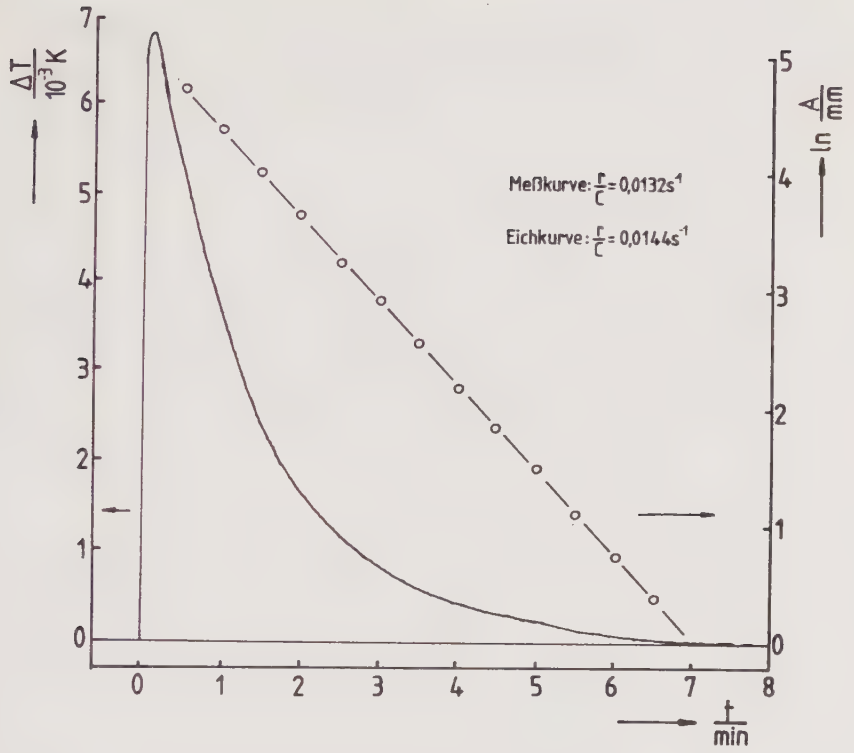


Abb. 22 $Fe/O_2/CO$ bei 273 K

Wiedergabe der Orginalschreiberkurve der ersten Kohlenmonoxidzugabe

Aus der Differenz, der aus diesen Reaktionen freiwerdenden Energie und der Adsorptionswärme von -320 kJ/mol läßt sich die Adsorptionswärme des Kohlenstoffs zu 191 kJ/mol bestimmen.

5.4.6 Zusammenfassung

Diese Messungen wurden durchgeführt, um zu zeigen, daß der zusätzliche Sauerstoff des Kohlendioxids den totalen Zerfall katalysiert. Die gemachte Annahme konnte bestätigt werden. Die quantitative Analyse der Adsorptionswärme ergibt für C_{ads} denselben Wert, nämlich 191 kJ/mol, gleichgültig ob aus Kohlendioxid-Zerfall oder Kohlenmonoxid-Zerfall berechnet.

Einen Hinweis für den Zerfall liefert auch die geringe monomolekulare Belegung. Sie läßt sich mit einem Zerfall erklären, da dadurch eine monomolekulare Schicht schon bei niedriger Kohlenmonoxidbelegung erreicht wird.

Die Analyse des Massenspektrums hat ergeben, daß bei dieser geringen Sauerstoffvorbelegung kein Kohlendioxid entsteht.

5.5 Adsorption von Kohlendioxid auf einem mit Sauerstoff vorbelegten Eisenfilm bei 273 K

Bei der Adsorption von Kohlendioxid auf Eisenfilmen wird des öfteren auch über eine mögliche Eisencarbonatbildung (40) gesprochen. Diese sollte um so leichter erfolgen, wenn der zusätzlich benötigte Sauerstoff bereits durch eine Vorbelegung des Eisenfilms mit Sauerstoff vorhanden ist. Bei Silber beobachtet man mit und ohne Sauerstoffvorbelegung bei der Kohlendioxidadsorption eine Carbonatbildung (41, 42).

Aus den Erfahrungen mit mit Sauerstoff vorbelegten Eisenfilmen bei der Kohlenmonoxidadsorption kennt man den Einfluß des Sauerstoffs auf den Zerfall des Kohlenmonoxids. Deshalb soll auch geprüft werden, ob zusätzlicher Sauerstoff bei der Kohlendioxidadsorption einen Einfluß hat. Es wurden Sauerstoffvorbelegungen von weniger als einer halben Monoschicht gewählt.

5.5.1 Anzahl der adsorbierten Moleküle Sauerstoff und Kohlendioxid

Es werden Sauerstoffvorbelegungen von $0,7\text{-}1,7 \times 10^{14}$ Molekülen O_2/cm^2 gewählt. Auf diese vorbelegten Eisenfilme lassen sich noch insgesamt $4\text{-}5 \times 10^{14}$ Moleküle CO_2/cm^2 bis zur Sättigung adsorbieren. Die, gegenüber den nicht vorbelegten Eisenfilmen verringerte Anzahl adsorbierter Kohlendioxidmoleküle ist durch die Vorbelegung mit Sauerstoff bedingt.

5.5.2 Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Belegung

Die Adsorptionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs sowie die des Kohlendioxids wird bis kurz vor Erreichen der Sättigung durch die Anströmgeschwindigkeit (k_f = 0,27 s^{-1}) bedingt. Die letzte Kohlendioxidzugabe wird ziemlich langsam adsorbiert wie auch bei reinen Kohlendioxidmessungen bereits beobachtet. Die Geschwindigkeitskonstante der Folgereaktion des Kohlendioxids beträgt 0,008 s^{-1}.

5.5.3 Gleichgewichtsdruck in Abhängigkeit von der Belegung

Bei kleinen Belegungen befindet sich nur Kohlenmonoxid in der Gasphase. Bei einer Belegung von 4-5x10^{14} Molekülen (O_2+ CO_2)/cm^2 zeigt sich bereits Kohlendioxid im Massenspektrum, allerdings sehr wenig. Die Konzentration des Kohlendioxids nimmt kurz vor Erreichen der Sättigung des Eisenfilms deutlich zu.

5.5.4 Änderung des Widerstands mit zunehmender Belegung

Abb.23a zeigt die Widerstandsänderung des mit 0,7x10^{14} Molekülen O_2/cm^2, Abb.23b des mit 1,7x10^{14} Molekülen O_2/cm^2 vorbelegten Eisenfilms. Die Widerstandsänderung bei der ersten Kohlendioxidzugabe beträgt in beiden Fällen ca. 2,2 %. Dieser Wert ist identisch mit der Widerstandsänderung, die am reinen Eisenfilm bei der Kohlendioxidadsorption beobachtet wird. Die durch weitere Kohlendioxidadsorption hervorgerufene Widerstandsänderung ist dagegen etwas geringer.

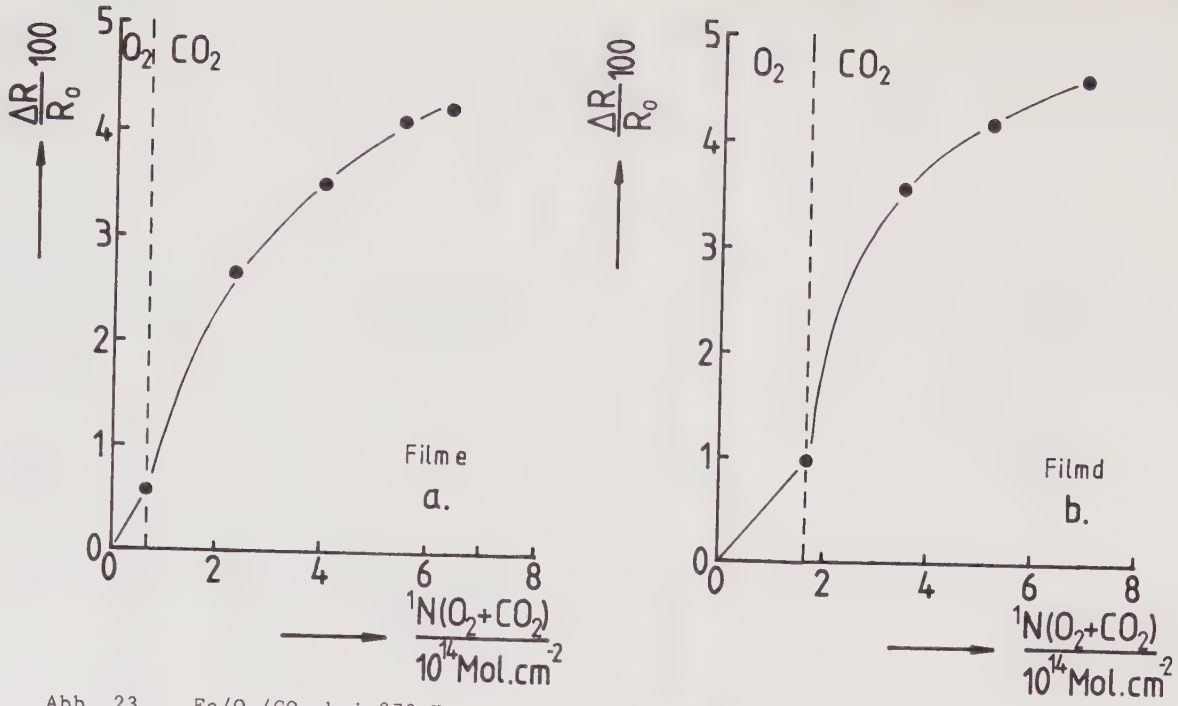


Abb. 23 $Fe/O_2/CO_2$ bei 273 K

Änderung des Widerstands als Funktion der Belegung

a. Vorbelegung mit Sauerstoff $0,7 \times 10^{14}$ Moleküle/cm^2

b. Vorbelegung mit Sauerstoff $1,7 \times 10^{14}$ Moleküle/cm^2

5.5.5 Die differentielle Adsorptionswärme des Sauerstoffs und Kohlendioxids

Die Abb. 24a,b zeigt die Adsorptionswärme als Funktion der Belegung. Die Adsorptionswärme des Sauerstoffs entspricht der im Kap. 5.1 bestimmten. Die Adsorptionswärme des Kohlendioxids ist wie bei nicht vorbelegten Eisenfilmen stark belegungsabhängig. Die Adsorptionswärme wird nicht nur durch den eigentlichen Adsorptionsprozeß, sondern auch durch einen diesem Schritt folgenden bestimmt. Die Kalorimeterkurven werden deshalb wieder nach dem Folgereaktionsmodell ausgewertet. Bei einer Gaszugabe von ca. $1{,}7 \times 10^{14}$ Molekülen CO_2/cm^2 errechnet sich die Adsorptionswärme des Endzustandes zu 280 kJ/mol, die des Zwischenzustands zu 220 kJ/mol. Die Adsorptionswärme des Zwischenzustands liegt damit um 10 % niedriger als bei nicht vorbelegten Eisenfilmen, während die Endadsorptionswärmen identisch sind. Die Geschwindigkeitskonstante der Folgereaktion ($0{,}008\ s^{-1}$) ist geringfügig größer. Die Adsorptionswärme des Endzustands (191 kJ/mol) sowie des Precursors (146 kJ/mol) liegen bei der zweiten Zugabe um etwa 20 % niedriger. Dies könnte auf eine durch die Sauerstoffvorbelegung verursachte größere Belegung zurückzuführen sein. Die Adsorptionswärme nimmt bei der dritten Zugabe noch deutlich ab.

Die hier gemessene Adsorptionswärme ist mit der an reinen Eisenfilmen beobachteten vergleichbar.

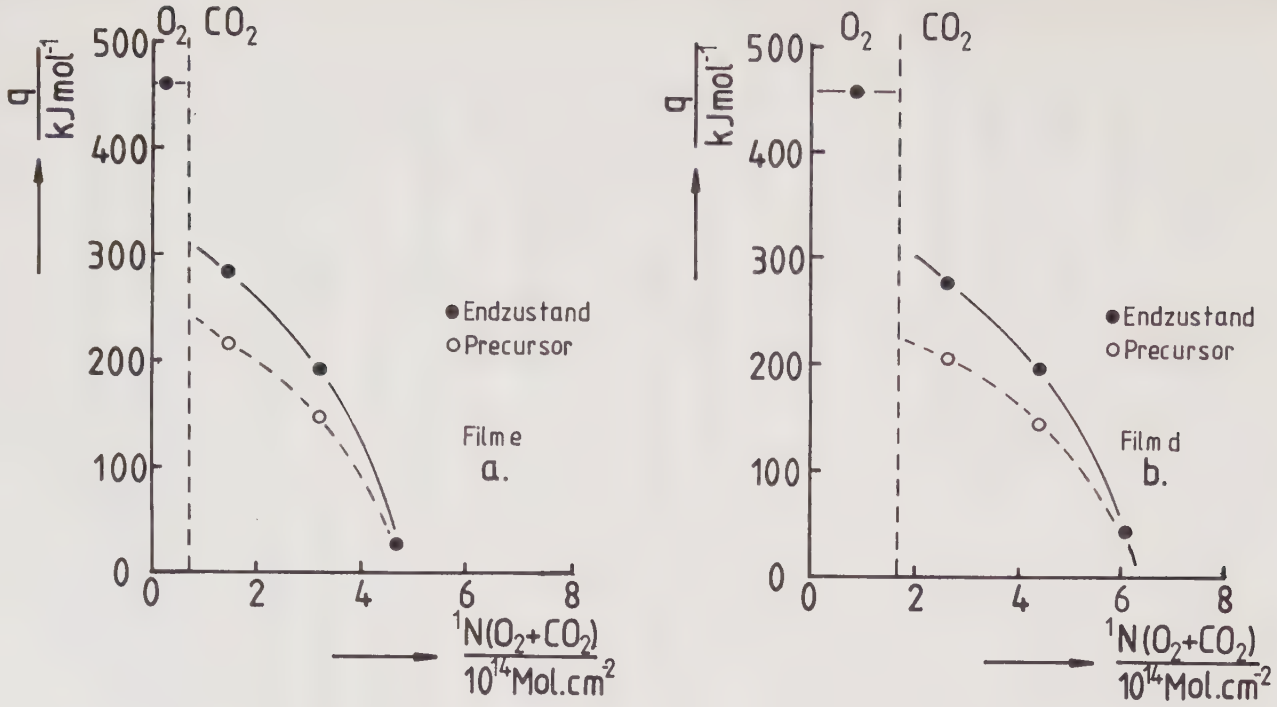


Abb. 24 $Fe/O_2/CO_2$ bei 273 K

Die Adsorptionswärme als Funktion der Belegung

a. Vorbelegung mit Sauerstoff $0,7 \times 10^{14}$ Moleküle/cm^2

b. Vorbelegung mit Sauerstoff $1,7 \times 10^{14}$ Moleküle/cm^2

5.5.6 Zusammenfassung

Die Adsorption des Kohlendioxids wird durch eine kleine Sauerstoffvorbelegung nur unwesentlich beeinflußt. Die Endadsorptionswärme und die Widerstandsänderung der ersten Kohlendioxidzugabe lassen sich mit der am reinen Eisenfilm erhaltenen vergleichen. Bei den weiteren Zugaben sind sie etwas geringer, was überwiegend auf eine insgesamt größere Belegung zurückzuführen ist. Für die diskutierte Carbonatbildung gibt es keinen Hinweis.

5.6 Adsorption von Sauerstoff auf einem mit Kohlendioxid vorbelegten Eisenfilm bei 273 K

Diese Koadsorptionsmessungen wurden als ergänzende Messungen zu den bereits beschriebenen durchgeführt. Dabei sollte der Einfluß des adsorbierten Kohlendioxids auf die sich anschließende Sauerstoffadsorption untersucht werden. Diese Messungen haben sich jedoch als viel komplizierter als erwartet erwiesen. Sie müssen deshalb in einer späteren Arbeit nochmals ausführlich untersucht werden. Die bisher erhaltenen Meßergebnisse werden in einem kurzen Überblick dargestellt.

Sauerstoff wird auf einen mit $3{,}5 \times 10^{14}$ Molekülen CO_2/cm^2 vorbelegten Eisenfilm gegeben. Diese Belegung wird gewählt, weil hierbei das adsorbierte Kohlendioxid ziemlich vollständig in atomare Bestandteile zerfällt (Kap. 5.3). Dabei zeigt sich, daß die Adsorptionswärme des Sauerstoffs geringer ist als bei nicht mit Sauerstoff vorbelegten Eisenfilmen. Die Adsorptions-

wärme nimmt mit zunehmender Belegung zu. Dabei beobachtet man exotherme und endotherme Folgeprozesse. Abb. 25 zeigt die Adsorptionswärme als Funktion der Belegung. Dabei erkennt man, daß bei den ersten beiden Sauerstoffzugaben bis zu einer Gesamtbelegung von $6{,}9 \times 10^{14}$ Molekülen $(CO_2 + O_2)/cm^2$ eine exotherme Folgereaktion zu beobachten ist. Die Endadsorptionswärme beträgt hierbei 221 bzw. 306 kJ/mol. Bei den folgenden Sauerstoffzugaben beobachtet man endotherme Folgereaktionen, wobei die Endadsorptionswärme durch Ausplanimetrieren der Kalorimeterkurve zu 339 kJ/mol (3. Zugabe) bzw. 379 kJ/mol (4.Zugabe) bestimmt wird. Die Adsorptionswärme des Precursors wurde aus dem Temperaturmaximum unter der Annahme, daß keine Folgereaktion auftritt, zu 397 bzw. 406 kJ/mol bestimmt. Abb. 26 zeigt die Orginalschreiberkurve der dritten Zugabe. Versuche, diese Kalorimeterkurven, bei denen ein endothermer Folgeprozeß auftritt, nach dem Folgereaktionsmodell mathematisch anzufitten, schlugen fehl. Bei der Koadsorption von Kohlendioxid und Sauerstoff überlagern sich vermutlich mehrere Reaktionen.

Bei der Adsorption von Sauerstoff auf einem mit Kohlendioxid vorbelegten Eisenfilm kann der Sauerstoff mit den adsorbierten, teilweise zerfallenen Teilchen unter Bindungsbildung (CO, CO_2) reagieren. Ebenso kann der Sauerstoff adsorbierte Molekeln von der Filmoberfläche verdrängen.

Endotherme Folgereaktionen wurden bereits von Rau (15) beobachtet. Diese waren auf Verdrängungsreaktionen von der Filmoberfläche zurückzuführen. Mit der Verdrängung von Kohlenmonoxid

könnten auch die hier beschriebenen endothermen Prozesse erklärt werden. Dies muß jedoch durch weitere Messungen noch überprüft werden.

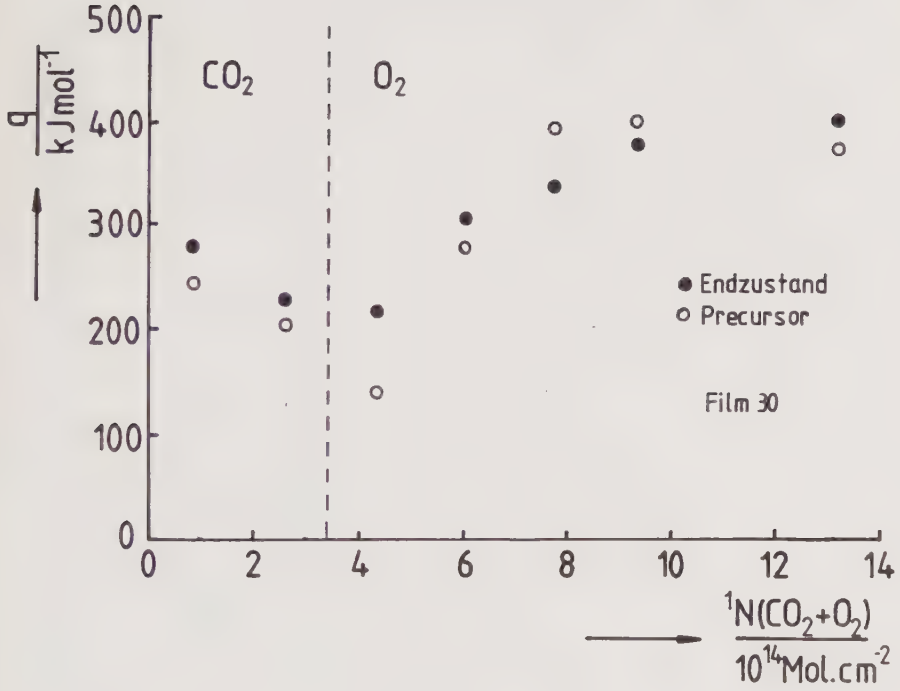


Abb. 25 $Fe/CO_2/O_2$ bei 273 K

Adsorptionswärme als Funktion der Belegung

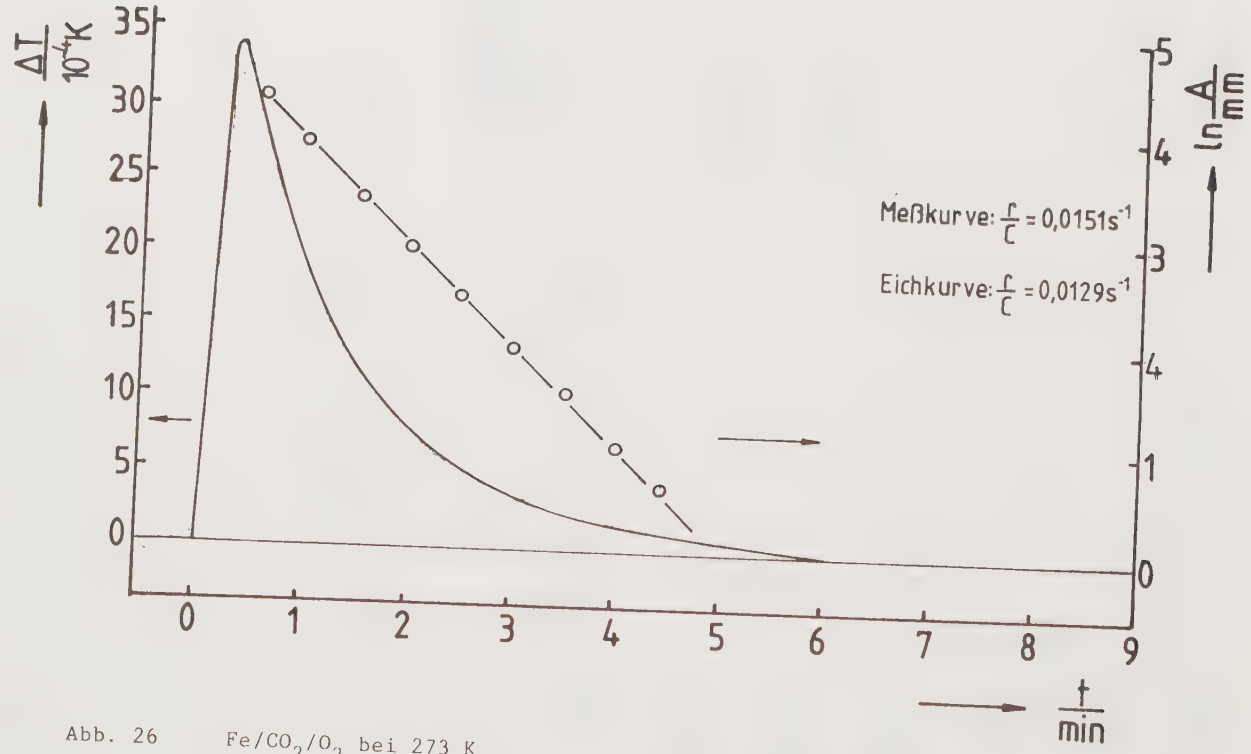


Abb. 26 $Fe/CO_2/O_2$ bei 273 K

Wiedergabe der Orginalschreiberkurve der dritten Sauerstoffzugabe

6 Zusammenfassung

Zu Beginn dieser Arbeit stand für die Durchführung der kalorimetrischen Messungen ein Ganzglaspumpstand zur Verfügung. An diesem wurde auch der größte Teil der Versuche durchgeführt. Im Laufe der Arbeit zeigte sich jedoch, daß dieser Ganzglaspumpstand neben anderen Problemen vor allem wegen seiner mechanischen Instabilität Schwierigkeiten bei der Durchführung der kalorimetrischen Messungen bereitete. Ventile in nächster Umgebung der Kalorimeterzelle durften wegen der dadurch hervorgerufenen Erschütterungen der Kalorimeterzelle unmittelbar vor Aufnahme einer Meßkurve nicht bedient werden. Dies wäre jedoch sehr wünschenswert gewesen, um die Kinetik des Anströmprozesses zu beschleunigen. Da der Ganzglaspumpstand außerdem verhältnismäßig alt war und deswegen durch Undichtigkeiten des Glases Schwierigkeiten beim Erreichen eines guten Endvakuums auftauchten, entschloß man sich, im Rahmen der vorliegenden Arbeit die apparativen Meßbedingungen durch den Aufbau einer modernen UHV-Anlage deutlich zu verbessern.

Mit dieser neuen Apparatur gelingt es, innerhalb von drei Tagen ein Endvakuum von $1{,}5 \times 10^{-8}$ Pa zu erreichen. Die verwendeten UHV-Pumpen stören im Gegensatz zu den Quecksilberpumpen in der Ganzglasapparatur die kalorimetrischen Messungen nicht, sie brauchen deswegen bei den Messungen nicht abgeschaltet zu werden. So muß nach den einzelnen Gaszugaben nicht mehr gewartet werden, bis die UHV-Pumpen wieder betriebsbereit sind. Dadurch wird die Versuchszeit erheblich verkürzt. Dies ist besonders bei Tieftemperaturmessungen wichtig, da hierbei die

Temperaturkonstanz erhebliche Schwierigkeiten bereitet. Außerdem ist die Verkürzung der Meßzeit für die Reinheit des Eisenfilms von Vorteil. Bedingt durch die mechanische Stabilität der neuen Apparatur ist es möglich, die Gaszugaben durch Öffnen des unmittelbar über der Kalorimeterzelle liegenden Ventils vorzunehmen. Damit ist es gelungen, eine höhere Anströmgeschwindigkeit der Gase zu erreichen. Dies hat wiederum zur Folge, daß bei einzelnen Adsorptionssystemen die eigentliche Anströmkinetik nicht mehr zum geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird und somit zusätzliche kinetische Daten erhalten werden können. Die übrigen an der alten Anlage erhaltenen Meßergebnisse konnten am neuen UHV-Pumpstand reproduziert werden.

Kernstück der Arbeit waren kalorimetrische Studien zur Charakterisierung der Wechselwirkung des Kohlendioxids mit Eisenfilmen bei 178 K und 273 K. Um die gemessenen Effekte quantitativ deuten und die Ergebnisse ergänzen zu können, wurden zusätzlich die reinen Adsorptionssysteme Fe/O_2, Fe/C_2H_2 sowie die Mischadsorptionssysteme $Fe/O_2/CO$, $Fe/O_2/CO_2$ und $Fe/CO_2/O_2$ untersucht. Die Adsorptionswärme- und Widerstandsmessungen wurden durch zusätzliche Informationen aus massenspektroskopischen und volumetrischen Messungen und vereinzelt durch Messungen der temperaturprogrammierten thermischen Desorption ergänzt.

Erste hierzu bei verschiedenen Temperaturen durchgeführte, orientierende Messungen zum System Fe/CO_2 zeigten je nach Temperatur deutliche Unterschiede in den Ergebnissen. Die starke Temperaturabhängigkeit deutete darauf hin, daß die Ad-

sorption nach unterschiedlichen Mechanismen abläuft. Deshalb konzentrierte sich ein wesentlicher Teil der Arbeit darauf, die Temperaturabhängigkeit der Adsorptionswärme aufzuklären. Kohlendioxid kann molekular, als Kohlenmonoxid und Sauerstoff, als Kohlenstoff und Sauerstoff oder als Carbonat am Eisenfilm adsorbiert werden. Die Adsorptionswärme eines Teils dieser Komponenten wurde im Laufe dieser Arbeit erstmals bestimmt.

Die Adsorptionswärme des bei 77 K molekular adsorbierten Kohlendioxids ließ sich nicht ermitteln, da dieses in den Gaszuleitungsrohren teilweise kondensierte.

Die Adsorptionswärme des Kohlenmonoxids war aus den kalorimetrischen Messungen von Rau (15) bekannt.

Kalorimetrisch bestimmte Sauerstoffadsorptionswärmen waren bereits von Wedler (29) bekannt. Es wurde allerdings noch untersucht, wie sie sich bei kleinen Belegungen verhalten und ob sich der adsorbierte Sauerstoff eventuell noch in einer Folgereaktion in einen energetisch günstigeren Zustand umlagert. Dies war nicht der Fall.

Aus einem erwarteten totalen Zerfall des Acetylens in seine atomaren Bestandteile sollte die Adsorptionswärme des Kohlenstoffs erhalten werden. Die Ergebnisse sprechen jedoch dafür, daß der totale Zerfall nicht eintritt. Deshalb erwies sich das System für die Gewinnung der Adsorptionswärme des Kohlenstoffs als ungeeignet. Darum wurde die Adsorptionswärme des Kohlenstoffs aus der Rekombinationsenergie des Kohlenmonoxids aus adsorbierten Sauerstoff und Kohlenstoff, die von Steinbach

und Schütte (39) gemessen wurde, berechnet.

Nun wurde versucht mit Hilfe des Heß'schen Satzes aus den ermittelten Adsorptionswärmen der reinen Komponenten und aus den bekannten Zerfalls- bzw. Bildungsenthalpien der beteiligten Verbindungen die Reaktionsenthalpien für mögliche Adsorptionsprozesse des Kohlendioxids zu berechnen. Diese rechnerisch erhaltenen Werte wurden mit den direkt kalorimetrisch bestimmten verglichen,um so aus verschiedenen Reaktionsmöglichkeiten die tatsächlich vorliegenden herauszufinden.

Dabei zeigte sich, daß bei 178 K das Kohlendioxid bei der Adsorption wahrscheinlich in Kohlenmonoxid und Sauerstoff zerfällt. Die hohe Adsorptionswärme des Kohlendioxids bei 273 K kann tatsächlich - zumindestens bei niedrigen Belegungen - als vollständiger Zerfall in Kohlenstoff und Sauerstoff interpretiert werden. Diese Deutung steht im Einklang mit PES -Untersuchungen über die Adsorption von Kohlendioxid an Eiseneinkristallen (35) und Eisenfilmen (33). Dabei zeigt sich, daß bei Einkristallen der Zerfall in die atomaren Bestandteile erst bei etwas höheren Temperaturen als bei Filmen eintritt.

Aus den gewonnenen kinetischen Daten erkennt man, daß der Zerfall des Kohlendioxids ein aktivierter Prozeß ist. Die Aktivierungsenergie ist in starkem Maße von der Belegung abhängig.

Das Koadsorptionssytem $Fe/O_2/CO$ wurde untersucht, um zu klären, weshalb bei 273 K Kohlendioxid in Kohlenstoff und Sauerstoff zerfällt, während Kohlenmonoxid im wesentlichen molekular adsorbiert bleibt. Hierbei konnte gezeigt werden, daß das beim Kohlendioxid zusätzlich vorhandene Sauerstoffatom katalytische

Eigenschaften in Bezug auf den Kohlenmonoxid-Zerfall besitzt. Messungen an einem Eisenfilm, der eine kleinere als halbmonomolekulare Belegung aufwies, zeigten bei der Adsorption des Kohlenmonoxids einen Zerfall des Gases in seine atomaren Bestandteile an. Dies konnte anhand der ermittelten Adsorptionswärme, der Widerstandsänderung, sowie der Anzahl der adsorbierten Moleküle nachgewiesen werden.

Nachdem der deutliche Einfluß der Sauerstoffvorbelegung auf die Kohlenmonoxidadsorption beobachtet war, wurde die Auswirkung einer Sauerstoffvorbelegung auf eine anschließende Kohlendioxidadsorption überprüft. Die Kohlendioxidadsorption an reinen und mit Sauerstoff vorbelegten Eisenfilmen führte zu nahezu identischen Ergebnissen, was den Schluß zuläßt, das der Zerfall des Kohlendioxids durch die Gegenwart von adsorbiertem Sauerstoff nicht beeinflußt wird. Es gibt keinen Hinweis darauf, das Carbonat entstanden sein könnte.

Die Einflüsse des Kohlendioxids auf eine anschließende Sauerstoffadsorption wurden noch ergänzend untersucht. Die gemessene Verringerung der Adsorptionswärme ist auf mehrere Ursachen zurückzuführen, z.B. auf die Desorption von Kohlenmonoxid und Kohlendioxid sowie vermutlich Bildung von Kohlenmonoxid. Bei diesen Messungen hat es sich auch gezeigt, daß sich dem eigentlichen Adsorptionsschritt entsprechend den Versuchsbedingungen endotherme bzw. exotherme Folgeprozesse anschließen. Dieses System hat sich sehr viel komplizierter als vermutet erwiesen und muß in einer späteren Arbeit detailliert untersucht werden. Dazu wäre es sehr hilfreich, Messungen mit markiertem Sauerstoff durchzuführen.

7 Literaturverzeichnis

(1) O. Beeck, W.A. Cole und A. Wheeler, Disc. Faraday Soc. 8 (1950) 314.

(2) J. Bagg und F.C. Tompkins, Trans. Faraday Soc. 51 (1955) 1071.

(3) D. Brennan, D.O. Hayward und B.M. W. Trapnell, Proc. Roy. Soc. London A 256 (1960) 81.

(4) G. Wedler, Z. Physik. Chem. Frankfurt/M. 24 (1960) 73.

(5) G. Wedler und H. Strothenk, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. 70 (1966) 214.

(6) F.J. Bröcker und G. Wedler, Disc. Faraday Soc. 41 (1966) 87.

(7) S. Cěrný, V. Ponec und L. Hladek, J. Catalysis 5 (1966) 27.

(8) Ch. Pluntke, Dissertation, Universität Erlangen 1979.

(9) Th. Bauer, Diplomarbeit, Universität Erlangen 1983.

(10) H. Strothenk, Dissertation, Universität Hannover 1965.

(11) A. Mörtel, Dissertation, Universität Erlangen 1980.

(12) H. Behner, Diplomarbeit, Universität Erlangen 1983.

(13) Gebrauchsanweisung Ionisationsvakuummeter IM41, 2. Auflage, Leybold-Heraeus, Köln.

(14) Gebrauchsanweisung Nr. 756 Topatron (B), 2. Auflage, Leybold-Heraeus, Köln (1970).

(15) G. Rau, Dissertation, Universität Erlangen 1983.

(16) J.D' Ans und E. Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Springer Verlag, 2. Auflage, Berlin 1949.

(17) Ch. Pluntke, G. Wedler und G. Rau, Surface Sci. 134 (1983) 145.

(18) D.O. Hayward und B.M.W. Trapnell, Chemisorption, 2. Auflage, Butterworths, London 1964.

(19) A. Clark, The chemisorptive bond, Academic Press, New York und London 1974.

(20) B.M.W. Trapnell, Proc. Roy. Soc. A 206 (1951) 39.

(21) O. Beek, Adv. in Catalysis 2 (1950) 151.

(22) L. Pauling, Die Natur der chemischen Bindung, 2. Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1968.

(23) L. Pauling, Proc. Roy. Soc., London A 126 (1949) 343.

(24) D.D. Eley, Disc. Faraday Soc. 8 (1950) 34.

(25) D.D. Eley, Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. 60 (1956) 797.

(26) D.P. Stevenson, J. chem. Physics 23 (1955) 203.

(27) G. Ehrlich, Chem. Phys. 31 (1962) 1171.

(28) J. Weast, Handbook of Physics and Chemistry, CRC Press, 64. Auflage, New York 1983.

(29) G. Wedler, Z. Physik. Chem. Frankfurt / M. 27 (1961) 388.

(30) G. Alshorachi und G. Wedler, Appl. Surface Sci. 20 (1983) 279.

(31) T. Miyano, Y. Sakisaka, T. Komeda und M. Onchi, Surface Sci. 169 (1986) 197.

(32) M. Pirner, Diplomarbeit, Universität Erlangen 1985.

(33) M. Pirner, persönliche Mitteilung.

(34) W. Spieß, Dissertation, Universität Erlangen 1983.

(35) H. Behner, Disseration, Universität Erlangen 1986.

(36) R. Dziembaj und G. Wedler, Surface Sci. 134 (1983) 283.

(37) K. Stephan, persönliche Mitteilung.

(38) J. Swartz, Trans. TMS-AIME 245 (1969) 1083.

(39) F. Steinbach und J. Schütte, Surface Sci. 146 (1984) 551.

(40) W. Spieß, H. Behner, G. Wedler und D. Borgmann in: Proc. 3 S 85, Symp. on Surface Science, Obertraun, Austria, 1985, p. 88.

(41) H. Buck, Diplomarbeit, Universität Erlangen 1984.

(42) K.C. Prince und A.M. Bradshaw, Surface Sci. 126 (1983) 49.

Lebenslauf

Theresia Bauer

17. September 1953	geboren in Amberg als Tochter des Landmaschinenhändlers Josef Bauer und seiner Frau Mathilde, geb. Rettenmaier
1959 - 1967	Besuch der Volksschule in Hahnbach-Süß
1967 - 1972	Lehre und Tätigkeit als Hausgehilfin
1970 - 1973	Besuch der Berufsaufbauschule in Sulzbach-Rosenberg
1973 - 1977	Besuch des Nürnberg-Kollegs in Nürnberg
1977	Reifeprüfung und Beginn des Chemiestudiums an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
1979	Vordiplom
1982	Diplomprüfung
Jan. 1983 - Dez.1983	Anfertigung der Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. G. Wedler am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie II
Jan. 1983 - Dez.1983	Anstellung als studentische Hilfskraft
Jan. 1984	Beginn der Promotion unter der Leitung von Prof. Dr. G. Wedler und Anstellung als wissenschaftliche Mitarbeiterin

MIKROFILMSERVICE SELESCH DRUCK & VERLAG
Fliederweg 6 8521 Langensendelbach Telefon:09133/3338